Untersuchung

eines nicht basischen Anilin- und eines ebensolchen Toluidin-Nachlaufes.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. Friedrich-Alexander-Universität Erlangen

vorgelegt von

Theodor Rockenbach

aus Stuttgart.

STUTTGART

Buchdruckerei von Rud. Glaser & Co.

1889.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545819_0158

Vorliegende Arbeit habe ich in dem, unter der Leitung des Herrn Professors Dr. C. Hell stehenden Laboratorium für organische und synthetische Chemie an der Königlichen technischen Hochschule zu Stuttgart ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, diesem meinem hochverehrten Lehrer für den mir gewährten Rat und Beistand meinen herzlichsten Dank an dieser Stelle auszusprechen

Herrn Dr. C. Häussermann in Griesheim a. M. bin ich für die gütige Ueberlassung des Untersuchungsmaterials gleichfalls zu Dank verpflichtet.

Vor einiger Zeit wurden mir von Herrn Dr. Häussermann in Griesheim a. M. zwei dunkle, ölige Flüssigkeiten übergeben, welche derselbe aus den bei der Rektifikation des Anilins, resp. Toluidins zuletzt übergehenden Anteilen nach dem Uebersättigen mit Salzsäure durch Abblasen mit Wasserdampf isoliert hatte. Diese Destillate, welche ein spezifisches Gewicht unter 1,0 besassen und an salzsäurehaltiges Wasser nichts mehr abgaben, bilden den Gegenstand meiner Untersuchung.

Untersuchung des Anilin-Nachlaufes.

Fraktionierung des Ausgangsmaterials.

Das Oel wurde in einem Fraktionierkolben über der freien Gasflamme der Destillation unterworfen. Anfangs ging die Destillation unter heftigem Stossen von statten, infolge der Anwesenheit von ein wenig Wasser. Das im Kolbenhals sich in Tropfen ansammelnde Wasser nahm ich mit einem Fliesspapierstopfen weg, infolge dessen die Fraktionierung ruhig weiter geführt werden konnte. Auch Platindraht und Platinblech wurden in den Kolben gegeben.

Die angewandte Menge des Ausgangsmaterials betrug etwa 500 ccm. Nach jeder Destillation bildete sich ein harziger Rückstand, der gesammelt und später mit Kaliumpermanganat oxydiert wurde

Die ersten Teile begannen bei 80° überzugehen. Von 240—270° wurde die grösste Fraktion erhalten, während zwischen 270 und 300° eine rasche Abnahme der überdestillierenden Menge bemerkbar war. Von 300—320° ging nur sehr wenig über.

Die einzelnen Fraktionen der ersten Destillation wurden wiederholt fraktioniert. Nach acht mit dem Oele in ähnlicher Weise vorgenommenen Destillationen wurde die grösste Menge zwischen 258 und 263° erhalten. Sowohl das höher, als auch das niederer Siedende hatte sich grossenteils innerhalb dieser Grenzen angesammelt.

Folgende Fraktionen wurden zuletzt erhalten:

1) 90—145°*)	7) 263—270°
2) 145—170°	8) 270—280°
3) 170—225°	9) 280—290°
4) 225—250°	10) 290—320°
5) 250—258°	11) über 320° schwarzer Rückstand.
6) 258—263°	

Die zwischen 258 und 263° siedende Fraktion wurde als Ausgangsmaterial für die weitere Untersuchung verwendet. Sie bildete ein gelbliches Oel von eigentümlichem Geruche. Eine qualitative Untersuchung des Oeles wies auf die Anwesenheit von Schwefel und Stickstoff hin.

Nun wurde zur quantitativen Bestimmung der Bestandteile des Oeles geschritten und eine Elementaranalyse und Stickstoffbestimmung ausgeführt.

Elementaranalyse: Wegen des Stickstoffgehaltes der Substanz wurde bei der Verbrennung eine reduzierte Kupferspirale in den vorderen Teil der Verbrennungsröhre gegeben. Die Substanz wurde in ein Glasröhrchen eingeschmolzen und die fein ausgezogene Spitze desselben vor dem Einlegen in die Röhre abgebrochen. Die Verbrennung wurde in einer an beiden Seiten offenen, mit chromsaurem Blei gefüllten Glasröhre ausgeführt.

Zwei mit der Fraktion 258—263° vorgenommene Elementaranalysen führten zu folgendem Ergebnis:

I. 0,1825 g des Oeles gaben 0,5708 g CO_2 und 0,1855 g H_2O.
II. 0,1440 g des Oeles gaben 0,4513 g CO_2 und 0,1441 g H_2O.

Somit wurden gefunden:

I. 85,298% C 11,319% H.
II. 85,474% C 11,143% H.

Hierauf wurde die Bestimmung des Stickstoffes vorgenommen. Hiezu wurde der Schiff'sche Apparat benützt. Die Kohlensäure zur Austreibung der Luft aus der Verbrennungsröhre wurde aus doppelkohlensaurem Natron entwickelt. Der Prozentgehalt an Stickstoff wurde ohne Berücksichtigung der Tension des Wasserdampfes berechnet.

Anm: *) Die Bestimmung der Siedetemperaturen, sowie der unten folgenden Schmelzpunkte der verschiedenen Substanzen wurde vermittelst eines Zincke'schen Thermometers ausgeführt.

Die Resultate von zwei Analysen waren:

I. 0,3343 g von der Fraktion 258—263° lieferten bei 15,5° und 743,3 mm Barometerstand 6,15 ccm Stickstoff, entsprechend 2,139% N.

II. 0,397 g des Oeles lieferten bei 15,5° und 737,5 mm Barometerstand 8,8 ccm Stickstoff, entsprechend 2,031% N.

Aus diesen Resultaten gewann ich die Ueberzeugung, dass das untersuchte Oel noch keine einheitliche, reine Substanz war, weshalb ich alle weiteren analytischen Bestimmungen unterliess und zu Oxydationsversuchen schritt.

Eine kleine Menge des Oels wurde mit einer Lösung von Chromsäure in Eisessig mehrere Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt.

Zu gleicher Zeit wurde eine andere Portion mit Kaliumpermanganatlösung ebenfalls oxydiert. Da die Oxydation des Oeles nach der letzteren Methode rascher von statten ging, auch die hiebei zu erhaltenden Produkte grössere Wahrscheinlichkeit auf die Erzielung positiver Resultate darboten, so wurde von der ersteren Abstand genommen und die sämtlichen Fraktionen des Rohproduktes der Oxydation mit Kaliumpermanganat unterworfen.

Oxydation des Oeles mit Kaliumpermanganat.

I. Oxydation der Fraktion 258—263°.

Etwa 15 g des zwischen 258 und 263° siedenden Oeles wurden in einem Rundkolben am Rückflusskühler im Salpeterbade mit Wasser und Kaliumpermanganat erhitzt, bis die Entfärbung der Lösung nur noch ganz allmählich eintrat. Während sich die Lösung anfangs rasch entfärbte, erfolgte die Entfärbung späterhin nach wiederholtem Zusatze von Kaliumpermanganat äusserst langsam, so dass ich zuletzt zwei bis drei Tage je acht Stunden lang nach dem letzten Zusatz des Oxydationsmittels kochte und dann nach Unterbrechung der Operation die Entfärbung mit schwefeliger Säure in wässeriger Lösung herbeiführte.

Durch das Salpeterbad wurde das Stossen verhindert, welches das Kochen auf freier Flamme unmöglich machte. Nach beendigter Operation und Entfärbung der Lösung liess ich dieselbe erkalten und den Niederschlag von Mangandioxydhydrat absitzen.

Alsdann wurde die Flüssigkeit vorsichtig von dem Rückstande in hohe Glascylinder abgegossen und die oben schwimmende Oelschichte abgehoben, im Scheidetrichter von der anhaftenden Salzlösung durch Schütteln mit Wasser gereinigt und später wieder fraktioniert. (S. 8).

Zugleich machte ich die Beobachtung, dass auf dem Oele einige kleine, bräunlich aussehende Kriställchen schwammen, welche von dem Oele leicht getrennt werden konnten und aufbewahrt wurden.

Das Filtrat, welches die durch die Oxydation entstandene Säure in Form ihres Kaliumsalzes enthielt, wurde, wenn viel Flüssigkeit vorhanden war, eingedampft und die Säure durch Zusatz von Schwefelsäure als weisse, voluminöse, flockige Masse abgeschieden, die Flüssigkeit davon abgesaugt und die Säure mehrmals mit Wasser ausgewaschen, dann auf dem Wasserbade getrocknet, wobei sie in Form eines gelblichen Pulvers erhalten wurde.

Eine Schmelzpunktbestimmung ergab, dass die Säure nicht schmolz, sondern bei einer Temperatur, welche 320° überstieg, im Röhrchen allmählich unter teilweiser Zersetzung sublimierte In kochendem Wasser war sie nur sehr wenig löslich, etwas löslicher in kochendem Alkohol und in Eisessig. Durch konzentrierte Schwefelsäure wurde sie beim Erwärmen gelöst und schied sich beim Verdünnen mit Wasser wieder in Pulverform ab. Durch wässerige Lösungen von Ammoniak, Natronhydrat, Kalihydrat und kohlensauren Alkalien wurde sie leicht zu den entsprechenden Alkalisalzen gelöst und aus diesen Lösungen durch verdünnte anorganische Säuren wieder in Flocken ausgefällt. Durch mehrmaliges Lösen der Säure in Ammoniak und Ausfällen mit verdünnter Salpetersäure wurde eine Reinigung derselben versucht. Eine wiederholte Schmelzpunktbestimmung ergab ebenfalls das obenerwähnte negative Resultat. Auf dem Platinbleche sublimierte die Säure bei höherer Temperatur, ohne vorher zu schmelzen.

Nun wurde sie wieder in Ammoniak gelöst und durch Verjagen des überschüssigen Ammoniaks auf dem Wasserbade ein neutrales Ammoniumsalz dargestellt. Durch Zusatz einer wässerigen Lösung von Silbernitrat erhielt ich das Silbersalz als weissen Niederschlag, der mehrmals mit heissem Wasser ausgewaschen, dann abfiltriert, bei 120° getrocknet und analysiert wurde. Das abgewogene Silbersalz wurde in einer Porzellanschale mit verdünnter Salzsäure längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und sodann vorsichtig mit Natronhydrat und kohlensaurem Natron bis zur alkalischen Reaktion versetzt, wobei sich die organische Säure in das leicht lösliche

Natriumsalz verwandelte und von dem Chlorsilber abfiltriert werden konnte.

0,2075 g des Silbersalzes gaben 0,1516 g Ag Cl = 54,99 % Ag.
Terephtalsäure verlangt 56,825 % Ag.
Homoterephtalsäure verlangt 54,809 % Ag.

Das Bleisalz wurde durch Versetzen einer heissen, neutralen Lösung des Ammoniumsalzes mit einer Lösung von Bleinitrat als gelblich weisser, fein kristallinischer Niederschlag erhalten und mit heissem Wasser, in dem es sehr wenig löslich war, mehrmals ausgewaschen. Nach dem Trocknen bei 120° wurde dasselbe der Analyse unterworfen. Das abgewogene Salz wurde mit Wasser, einer Lösung von Ammoniumsulfat, wenig Ammoniak und Ammoniumkarbonat auf dem Wasserbade zersetzt, absoluter Alkohol zugegeben und nach einigem Stehen das Bleisulfat abfiltriert.

0,6833 g des Bleisalzes gaben 0,5368 g Pb SO_4 = 53,65 % Pb.
Homoterephtalsäure verlangt 53,752 % Pb.

Das bei der ersten Fällung der organischen Säure mit Schwefelsäure erhaltene, von der ausgefällten Säure durch Absaugen getrennte, überschüssige Schwefelsäure enthaltende Filtrat wurde nun in einem Rundkolben über freier Flamme der Destillation unterworfen und etwa Zweidrittel der angewandten Flüssigkeit in der Vorlage aufgefangen und gut verstopft aufbewahrt, um dann mit der später aus dem Reste der Fraktion zu erhaltenden flüchtigen Säure vereinigt und analysiert zu werden. Das Destillat hatte einen stechenden Geruch.

Der Rest der Fraktion 258—263° wurde nun in gleicher Weise oxydiert. Das nach der ersten Ausfällung der voluminösen Säure mit verdünnter Schwefelsäure und nach dem Abfiltrieren der letzteren erhaltene saure Filtrat wurde destilliert, das Destillat zu dem oben erhaltenen gegeben, mit frisch gefälltem Silberkarbonat digeriert und eingedampft, wobei ein in Wasser leicht lösliches Silbersalz erhalten wurde. Dasselbe wurde bei 105° getrocknet, im Porzellantiegel geglüht und das metallische Silber gewogen.

0,051 g des Silbersalzes gaben 0,0303 g Ag = 59,41 % Ag.
Propionsaures Silber verlangt 59,65 % Ag.

Nun wurden die Fraktionen von 170—320° der Reihe nach für sich oxydiert. Von der Oxydation der Fraktionen 90—170° wurde wegen der geringen Menge Abstand genommen.

II. Oxydation der Fraktion 170—225°.

Das Bleisalz der durch Schwefelsäure ausgefällten und durch Lösen in Ammoniak und wiederholtes Fällen mit Sal-

petersäure gereinigten Säure hatte folgende Zusammensetzung:

0,9615 g des Salzes lieferten 0,7552 g $PbSO_4$ = 53,64 % Pb.

Die flüchtige Säure, deren ich etwa 1 ccm nach dem Destillieren erhielt und von der wässerigen Flüssigkeit, auf der sie in Oeltropfen schwamm, vermittelst des Scheidetrichters trennen konnte, hatte einen Siedepunkt von 200—210°; Capronsäure verlangt 205°. Beim Eindampfen der wässerigen Lösung des durch Digerieren mit Silberkarbonat erhaltenen Silbersalzes wurde viel reduziertes Silber abgeschieden. Die von der wässerigen Lösung getrennte freie Säure verwandelte ich durch Zusatz von Ammoniak in das Ammoniumsalz und stellte daraus durch Versetzen der konzentrierten Lösung mit Silbernitratlösung das Silbersalz dar, das als weisse, flockige Masse ausfiel und abgesaugt wurde.

0,2740 g des Silbersalzes gaben 0,1316 g Ag = 48,02 % Ag.

Capronsaures Silber verlangt 48,409 % Ag.

III. Oxydation der Fraktion 225—250°.

Die Analyse des Bleisalzes der festen, nicht flüchtigen Säure führte zu folgendem Resultat:

2,0790 g des Bleisalzes gaben 1,5625 g $PbSO_4$ = 51,28 % Pb.

Die Analyse des hierauf dargestellten Silbersalzes ergab:

0,9000 g des Silbersalzes lieferten 0,6421 g Ag Cl = 53,70 % Ag.

Das Silbersalz der flüchtigen Säure, durch Erwärmen des Destillates mit Silberkarbonat erhalten, hatte folgende Zusammensetzung:

I) 0,1185 g des Silbersalzes gaben 0,0735 g Ag = 62,17 % Ag.

II) 0,1875 g des Salzes gaben 0,1147 g Ag = 61,17 % Ag.

Essigsaures Silber verlangt 64,654 % Ag,

Propionsaures „ „ 59,649 % Ag.

Beim Erhitzen der beiden Silbersalze, welche nacheinander durch Abdampfen ihrer wässerigen Lösung auskristallisierten, schlugen sich die entwickelten Säuredämpfe in Form von Oelstreifen auf darüber gehaltenen Uhrgläsern nieder, wobei ich einen intensiven Geruch nach Essigsäure wahrnahm.

IV. Oxydation der Fraktion 250—258°.

Die Analyse des Bleisalzes der festen, nicht flüchtigen Säure ergab:

1,9596 g des Salzes lieferten 1,5606 g $PbSO_4$ = 54,39 % Pb.

Terephtalsaures Blei verlangt 55,78 % Pb.

Das Silbersalz hatte folgende Zusammensetzung:

0,3730 g des Salzes gaben 0,2754 g AgCl = 55,575 % Ag.

Das Silbersalz der flüchtigen Säure schied sich beim Erhitzen im Tiegel auf einem darüber gehaltenen Uhrglase als fester kristallinischer Körper ab, der einen Schmelzpunkt von 165—166° hatte und in heissem Wasser löslich war.

0,1835 g des Salzes gaben 0,1137 g Ag = 61,961 % Ag.

Wegen der höchst geringen Menge des Sublimates konnten keine weiteren Versuche damit gemacht werden.

V. Oxydation der Fraktion 263—270°.

Durch die Oxydation war eine kristallinische Substanz entstanden, welche auf dem Oele schwamm und für sich gesammelt wurde, um später (S. 16) untersucht zu werden. Ein Versuch, durch Einstellen des Oeles in eine Mischung von Kochsalz und Eis mehr Kristalle zu erhalten, blieb ohne Erfolg.

Die Analyse des Bleisalzes der festen, nicht flüchtigen Säure führte zu folgendem Ergebnis:

0,4867 g des Salzes lieferten 0,3821 g $PbSO_4$ = 53,62 % Pb.

Die entstandene flüchtige Säure gab beim Erhitzen ihres Silbersalzes auf einem darüber gehaltenen Uhrglas ein Sublimat, das sich ebenso wie bei IV. verhielt.

0,086 g des Silbersalzes gaben 0,0640 g AgCl = 56,16 % Ag.

VI. Oxydation der Fraktion 270—280°.

Wiederum wurden auf dem Oele nach der Oxydation Kristalle gefunden und zu den bei I. und V. erhaltenen gegeben.

Mit der festen, nicht flüchtigen Säure konnten keine Salze dargestellt werden, da die Menge zu gering war.

Die flüchtige Säure wurde mit der von der nächstfolgenden Fraktion erhaltenen vereinigt und das Silbersalz dargestellt.

VII. Oxydation der Fraktion 280—290°.

Nach der Oxydation fand ich sehr wenige Kristalle auf dem Oele.

Die Analyse des Bleisalzes führte zu folgendem Ergebnis:

0,9943 g des Salzes lieferten 0,7915 g $PbSO_4$ = 54,36 % Pb.

Die flüchtigen Säureportionen von VI u. VII. hatten einen scharfen Geruch nach Essigsäure und wurden zusammen in das Silbersalz verwandelt.

0,2772 g des letzteren gaben 0,1723 g Ag = 62,19 % Ag.

Essigsaures Silber verlangt 64,654 % Ag.

Propionsaures Silber verlangt 59,649 % Ag.

Auf dem Uhrglas erhielt ich beim Verbrennen Oelstreifen, die einen starken Geruch, vorherrschend nach Essigsäure, besassen.

VIII. Oxydation der Fraktion 290—320°.

Das der Oxydation unterworfene Oel betrug nur wenige Kubikzentimeter. Die entstandene flüchtige Säure ging verloren, da der Kolben bei der Destillation zerbrach.

Die Analyse des Bleisalzes der festen, nicht flüchtigen Säure ergab:

0,4985 g des Salzes lieferten 0,3979 g $PbSO_4$ = 54,51% Pb.

IX. Oxydation der über 320° siedenden Rückstände.

Die harzige, schwarze Masse wurde nur sehr langsam durch das Kaliumpermanganat angegriffen und lieferte nur sehr wenig Säure. Die Hauptmenge blieb als schwarzes Harz zurück und wurde entfernt.

Die durch die Oxydation der einzelnen Fraktionen erhaltenen Portionen der festen, nicht flüchtigen Säure vereinigte ich, da sie im wesentlichen die gleichen Analysen ergaben, und unterwarf sie miteinander den unten beschriebenen Reinigungsprozessen.

Betreffs der Einwirkung des Oxydationsmittels auf die verschiedenen oben (Seite 2) genannten Fraktionen machte ich die Wahrnehmung, dass bei den niederer siedenden weit mehr von dem angewandten Oele durch das Kaliumpermanganat oxydiert worden war, als bei den um 258—263° siedenden.

Mit den nach der Oxydation zurückgebliebenen und vereinigten Oelportionen nahm ich wiederum eine Fraktionierung vor

Fraktionierung des nach der Oxydation zurückgebliebenen Oeles.

Nach dreimaliger fraktionierter Destillation war das Ergebnis folgendes: Zwischen 250 und 255° ging nur wenig Oel über; dagegen gewann ich zwischen 255 und 259° die grösste Menge, nicht viel weniger ging von 259 - 264° über, während ich zwischen 264 und 267° und von 267 270° nur wenig Oel erhielt.

Die Fraktion 255 259° wurde der Elementaranalyse unterworfen, welche zu folgendem Ergebnis führte:

I. 0,2785 g des Oels gaben 0,9020 g CO_2 u. 0,2825 g H_2O.

II. 0,2415 g des Oels gaben 0,7815 g CO_2 u. 0,2463 g H_2O.

somit wurde gefunden

I. 88,328 % C 11,296 % H
II 88,254 % C 11,357 % H.

Das Mittel aus beiden Analysen betrug

88,291 % C 11,326 % H

Hieraus berechnet sich die Formel C_{14} H_{22}. Das Oel ist somit ein Kohlenwasserstoff von der Formel C_nH_{2n-6}, ein Homologes des Benzols.

Da eine quantitative Analyse mit Natrium und Nitroprussidnatrium die Anwesenheit von Schwefel ergab, so wurde derselbe durch Erhitzen des Kohlenwasserstoffes mit Salpetersäure vom sp. G. 1,4 in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf 260°, nach der Methode von Carius, quantitativ bestimmt. Das Ergebnis war:

I. 0,3115 g des Kohlenwasserstoffs lieferten 0,0138 g Ba SO_4 = 0,6089 % S.
II. 0,1770 g des Kohlenwasserstoffs lieferten 0,0077 g Ba SO_4 = 0,598 % S.

Das Mittel betrug 0,603 % S.

Es geht hieraus hervor, dass der Schwefel dem Kohlenwasserstoff nur als Verunreinigung beigemengt ist und bei der Aufstellung der Formel nicht in Betracht kommen kann.

Eine qualitative Untersuchung auf Stickstoff bestätigte die Abwesenheit desselben.

Der Kohlenwasserstoff wurde nun eingehender untersucht und zunächst der Nitrierung unterworfen.

Kohlenwasserstoff C_{14} H_{22}.

I. Nitrierung.

30 g konzentrierte Schwefelsäure und 15 g Salpetersäure vom sp. G. 1,42 wurden unter beständigem Abkühlen gemischt und in die Mischung unter Umschwenken die Oelportion eingetragen. Die angewandte Menge betrug 6 g von der Fraktion 250–255°. Die Nitrierung ging sehr gut von statten und am Ende war die rotbraun gefärbte Säuremischung mit einer schwarzbraunen Schichte des Nitroproduktes bedeckt. Die ganze Masse wurde in Wasser gegossen und versucht, das Nitroprodukt mit Wasserdampf zu destillieren; aber es ging nur etwas unverändertes Oel über, während der Nitrokörper zurückblieb. Bei dem Ausschütteln des Produktes mit Natriumkarbonatlösung färbte sich die alkalische Flüssigkeit rotgelb, während die grössere Masse des Nitroproduktes in

Form von Oeltropfen zurückblieb. Die Sodalösung wurde mit Schwefelsäure versetzt, wodurch einige Harzflocken abgeschieden wurden.

Sodann wurde der Nitrokörper mit Aether ausgeschüttelt, der Aether abdestilliert und das in Sirupform erhaltene rotbraun gefärbte Produkt zur später vorzunehmenden Reduktion aufbewahrt

Um zu erfahren, ob bei einer in höherer Temperatur ausgeführten Nitrierung sich feste Produkte bilden, wurde eine andere Menge von der Fraktion 250 255° mit der Salpeterschwefelsäure behandelt und auf dem Wasserbad kurze Zeit erwärmt, dann abgekühlt, in Wasser eingegossen und weiter ebenso behandelt, wie die erste Portion. Es wurden aber dabei keine festen Produkte erhalten.

Von der Fraktion 255—259° wurden 2 g, von der Fraktion 259—264° 8 g und von den Fraktionen 264—267° und 267- 270° je 5 g der Nitrierung unterworfen, ohne die durch die Reaktion frei gewordene Wärme über 40° steigen zu lassen. Die Behandlung war dieselbe, wie oben angegeben.

Hiebei fand es sich, dass in den rotbraunen Nitroprodukten der Fraktionen 255- 259° und 259—264° feine, flockenartig gruppierte Kristalle entstanden waren, die von dem flüssigen, sirupdicken Nitrokörper durch Absaugen und Auswaschen mit kaltem Aether, in dem sie schwer löslich sind, getrennt und nun als weisse, sehr leichte, matt glänzende, nadelförmige Kriställchen erhalten wurden. Aus absolutem, heissem Alkohol konnten sie umkristallisiert werden; in kaltem Alkohol sind sie wenig löslich, in Wasser unlöslich. Vor und nach dem Umkristallisieren hatten sie den Schmelzpunkt 228°. Da ihre Menge zur näheren Untersuchung zu gering war, unterwarf ich eine weitere Portion von der Fraktion 255 - 259° der Nitrierung.

Die Säuremischung wurde gut gekühlt und das Oel nach und nach unter beständigem Umschütteln eingetragen, ohne dass bis zum Ende der Reaktion die Temperatur über 35° stieg. In kaltes Wasser eingegossen, setzte sich das Produkt an der Wandung zum Teil scheinbar gallertartig an, indem sich zwischen den flockenartig zusammengeballten Kriställchen das sirupdicke Nitroprodukt befand. Durch Ausschütteln der Flüssigkeit mit Aether wurde alles Nitroprodukt von diesem aufgenommen und dem Säuregemische entzogen. Eine feinfaserige Masse schied sich im Aether ab, haftete an den Gefässwänden fest und wurde entweder mechanisch davon entfernt oder mit warmem Aether und Alkohol gelöst. Das mit Aether ausgeschüttelte Säuregemisch wurde filtriert und

so die darin schwimmenden Kriställchen gewonnen, während die im Aether verteilten Kriställchen darin gelassen und nach dem Abdestillieren desselben durch Absaugen und Auswaschen mit kaltem Aether von dem übrigen Nitroprodukte getrennt wurden.

Das sirupartige Nitoprodukt ist in kaltem Aether sehr leicht löslich.

Die Kriställchen hatten ebenfalls den konstanten Schmelzpunkt von 228°. Ihre so erhaltene Menge war immer noch sehr gering, so dass es nötig war, weitere Oelportionen zur Gewinnung derselben der Nitrierung zu unterwerfen, ohne jedoch mehr zu erlangen, als zu einer Elementaranalyse und Stickstoffbestimmung unumgänglich notwendig war.

Eine qualitative Analyse auf Stickstoff ergab dessen Anwesenheit, während keine Spur Schwefel nachgewiesen werden konnte.

Bei der nun vorgenommenen Elementaranalyse legte ich wegen des Stickstoffgehaltes der Substanz eine reduzierte Kupferspirale in der Verbrennungsröhre vor.

0,0645 g der Kriställchen gaben 0,0910 g CO_2 und 0,0320 g H_2O = 38,477 % C u. 5,525 % H.

Die Substanz wurde bei 110° getrocknet. Nur diese eine Elementaranalyse konnte der höchst geringen Menge der Substanz wegen vorgenommen werden.

Der Rest wurde zur quantitativen Bestimmung des Stickstoffgehaltes verwendet. Die Analyse wurde mittelst des Schiffschen Apparates ausgeführt.

0,0584 g der Kriställchen gaben bei 13,5° und 736,4 mm Barometerstand 7,0 ccm Stickstoff, woraus sich unter Berücksichtigung der Tension des Wasserdampfes bei 13,5° 13,68 % N, ohne Berücksichtigung derselben 13,90 % N berechnen.

Ich wage nicht, im Hinblick auf die geringe Menge der angewandten Substanz, welche an und für sich ein ungenaues Resultat erwarten lässt, sowie wegen des Fehlens von Kontrollanalysen eine Formel aufzustellen.

II. Reduktion des Nitroproduktes.

Die braunroten, sirupartigen Nitroprodukte der verschiedenen Fraktionen wurden nun reduziert. Zu diesem Zwecke behandelte ich die Substanz in einer Kochflasche mit konzentrierter Salzsäure und granuliertem Zinn. Die Reduktion ging nur schwierig von statten, auch bei stärkerem Erwärmen. Das Produkt wurde vom überschüssigen Zinn abfiltriert, das

in Lösung gegangene Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, das salzsaure Filtrat auf dem Wasserbade zur Vertreibung der überschüssigen Salzsäure bis fast zur Trockene abgedampft, dann in Wasser gelöst und mit Natronhydrat oder Ammoniak versetzt, wobei sich ein weisser, flockiger Niederschlag bildete, der an der Luft rasch eine dunklere Farbe annahm.

Nach der Reduktion blieb eine braune, harzige Masse im Kolben zurück, welche nicht weiter reduziert werden konnte und später (S. 19) nochmals der Einwirkung der Salpeterschwefelsäure unterworfen wurde.

Da sich die salzsaure Amidoverbindung beim Abdampfen an der Luft rasch dunkler färbte, so wurde sie im luftverdünnten Raum (durch Abdampfen an der Wassersaugpumpe) von der überschüssigen Salzsäure befreit und hiedurch auch in reinerem Zustande erhalten.

Eine etwas violette bis bräunliche Lösung des salzsauren Salzes der Amidoverbindung wurde abfiltriert und mit Platinchloridlösung versetzt, um das Platindoppelsalz zu erhalten. Ich erhielt hiebei ein hellbraunes Kristallpulver; auch einige goldglänzende Kristallflächen wurden dabei bemerkt. Die abfiltrierten Kriställchen wurden bei 105° getrocknet und das Platin als metallisches Platin durch Verbrennen im Porzellantiegel bestimmt.

I. 0,1405 g des Salzes gaben 0,0605 g Pt. = 43,06 % Pt.
II. 0,1032 g des Salzes gaben 0,0445 g Pt. = 43,12 % Pt.

Die Formel $(C_{11}\,H_{21}\,.\,NH_2\,.\,HCl)_2\,.\,PtCl_4$ verlangt aber 23,762 % Pt.

Die Vermutung, dass das Salz durch Chlorammonium-Platinchlorid verunreinigt sein könnte, fand sich durch nachfolgenden Versuch bestätigt.

Aus der salzsauren Amidoverbindung wurde die Base durch Natronhydrat ausgefällt, mit Wasser, in dem sie nicht löslich ist, ausgewaschen und in verdünnter Salzsäure gelöst, dann filtriert, das Filtrat mit Platinchlorid versetzt und die entstandenen braunen Flocken abgesaugt und bei 105° getrocknet. Nach dem Trocknen hatte das Platinchlorid-Doppelsalz das Ansehen eines undeutlich kristallinischen Pulvers. Eine Platinbestimmung ergab nun ein überraschendes Resultat:

0,1384 g des Salzes lieferten 0,0328 g Pt. = 23,70 % Pt.

Dies stimmt mit der theoretisch berechneten Platinmenge überein für die Formel:

$$(C_{14}\,H_{21}\,.\,NH_2\,.\,HCl)_2\,.\,PtCl_4.$$

Die freie Base $C_{14}\,H_{21}\,.\,NH_2$, durch Versetzen des salzsauren Salzes mit Natronhydratlösung erhalten, fällt in weissen

Flocken aus, die rasch violett, braun bis schwarz werden und in Aether leicht löslich, in Wasser unlöslich sind; die ätherische Lösung färbt sich aber ebenfalls schnell dunkel. Ein Versuch, die freie Base im Exsikkator zu trocknen, misslang; schon nach einem Tage war die Substanz in eine harzige, schwarze Masse umgewandelt, obgleich der Exsikkator ganz im Dunkeln stand. Die Base besitzt einen eigentümlichen Geruch.

Das salzsaure Salz, $C_{14} H_{21} . NH_2 . HCl$, färbt sich rasch dunkelviolett und konnte nicht kristallinisch, sondern nur in Form von Krusten erhalten werden.

Die nach der Reduktion des Nitroproduktes zurückgebliebenen harzigen, braunroten Massen löste ich in Aether und unterwarf nach dem Verdunsten desselben den Rückstand nochmals bei 80° der Nitrierung Die Einwirkung des Säuregemisches auf die Substanz war ziemlich energisch. Nach dem Abkühlen wurde das Gemenge in Wasser gegossen und mit Aether ausgeschüttelt, der Aether abdestilliert, der Rückstand mit Sodalösung behandelt, um die Säure zu entfernen, die Sodalösung zur Trockne verdampft und mit Schwefelsäure zersetzt, wobei ein starker Geruch nach flüchtigen Fettsäuren wahrgenommen wurde. Die letzteren wurden abdestilliert, das Destillat mit Ammoniak übersättigt, bis zur neutralen Reaktion abgedampft und durch Versetzen der Lösung mit Bleinitratlösung das Bleisalz dargestellt, das durch einen gelben Farbstoff etwas verunreinigt war.

0,0507 g des bei 105° getrockneten Bleisalzes lieferten 0,0334 g PbO = 61,15% Pb. Für essigsaures Blei berechnet sich 63,68% Pb, für propionsaures 58,63% Pb.

Beim Verbrennen des Salzes wurde ein scharfer Geruch, vorherrschend nach Essigsäure, wahrgenommen.

Die Nitrierung führte zu einem negativen Resultate. Die Substanz war nicht reduzierbar. Nun wurde sie mit Kalihydrat destilliert, wobei ein gelb bis bräunlich gefärbtes, brenzlich riechendes Oel erhalten wurde, das sich bei längerem Stehen im verschlossenen Kolben braun färbte. Eine Fraktionierung ergab, dass das Oel von 70—295° überging, wobei das Thermometer ganz gleichmässig stieg. Die Menge des Oeles war sehr gering und schien nicht rein genug, um eine weitere Untersuchung zu lohnen. Ueber 295° blieb ein schwarzer, harziger Rückstand.

Das Oel, welches von 70—250° überging, wurde durch Zugiessen von Brom direkt bromiert und dabei die Entstehung von kleinen Kriställchen in sehr geringer Anzahl beobachtet, die sich rasch braun bis schwarz färbten und von dem anhaftenden Oele verunreinigt waren.

III. Sulfurierung.

In reine, konzentrierte Schwefelsäure wurden wenige Kristalle von Schwefelsäureanhydrit eingetragen und etwa 3 g von der Fraktion 250—255° allmählich unter stetem Umschwenken zugegeben. Die Sulfurierung ging gut von statten; die schwarzbraune Flüssigkeit wurde in Wasser eingegossen, die wässerige Lösung der Sulfosäure auf dem Wasserbade zur Vertreibung der schwefeligen Säure erwärmt und mit kohlensaurem Baryt allmählich neutralisiert, um das Bariumsalz zu erhalten. Der schwefelsaure und überschüssige kohlensaure Baryt wurde abfiltriert und die etwas gelbliche Flüssigkeit auf dem Wasserbade abgedampft.

Das Salz setzte sich als eine gelbliche, etwas zähe Kruste ab und konnte durch wiederholtes Lösen in Wasser und Abdampfen zwar etwas mehr weiss, aber nicht kristallinisch erhalten werden. Es wurde über Schwefelsäure und dann bei 105° im Luftbade getrocknet und analysiert.

I. 0,3305 g des zuerst ausgeschiedenen Baryumsalzes gaben 0,1125 g $BaSO_4$ = 20,022 % Ba.

II. 0,1458 g des nach weiterem Eindampfen ausgeschiedenen Salzes gaben 0,0498 g $BaSO_4$ = 20,090 % Ba.

$(C_{14}\ H_{21}.\ SO_3)_2$. Ba verlangt 20,314 % Ba.

Das etwas zu gering ausgefallene Resultat rührt wohl von einem bei der Sulfurierung in geringer Menge entstandenen, die gelbliche Farbe des Salzes bedingenden, schwer zu entfernenden, harzigen Körper her.

0,1497 g des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 105° 0,0039 g Wasser, somit 2,605 %; für ein Molekül des Salzes von der Formel

$$\left.\begin{matrix} C_{14}\ H_{21}.\ SO_3 \\ C_{14}\ H_{21}.\ SO_3 \end{matrix}\right\} Ba + H_2O$$

berechnet sich das Kristallwasser auf 2,596 %.

Beim Zersetzen des Salzes mit Schwefelsäure sammelte sich die freie Sulfosäure in Form von olivgrünen Tropfen, die einen eigentümlichen Geruch besassen, auf der wässerigen Flüssigkeit an. In heissem Wasser, wie auch in vielem kalten, ist die freie Sulfosäure löslich und färbt das Wasser grünlich. In Aether ist sie ebenfalls sehr leicht löslich.

Anstatt reiner konzentrierter Schwefelsäure und Schwefelsäureanhydrits kann zur Sulfurierung auch ein Gemenge von etwa 4 Teilen reiner konzentrierter Schwefelsäure und 1 Teil Nordhäuser Schwefelsäure verwendet werden.

Das Bleisalz wurde durch Neutralisieren der Sulfosäure mit kohlensaurem Blei erhalten und war ebenfalls etwas gelblich gefärbt.

0,7785 g des Bleisalzes lieferten 0,3180 g $PbSO_4$ = 27,89 % Pb.

Die Formel $(C_{14}\ H_{21}.\ SO_3)_2\ Pb$ verlangt 27,768 % Pb.

Vielleicht war das Salz durch sehr wenig schwefelsaures Blei verunreinigt. Eine Kristallwasserbestimmung deutet darauf hin, dass dem über Schwefelsäure getrockneten Salze die Formel

$$\left.\begin{matrix} C_{14}\ H_{21}.\ SO_3 \\ C_{14}\ H_{21}.\ SO_3 \end{matrix}\right\} Pb + H_2O$$

zukommt.

IV. Bromierung.

2,3 g der Fraktion 259—264° wurden mit 1,4 ccm Brom etwa 6 Stunden im zugeschmolzenen Glasrohre im Wasserbad erhitzt. Der erhaltene dunkelbraune Körper von Sirupkonsistenz wurde mit Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Er war spezifisch schwerer als Wasser.

Nach etwa einmonatlichem Stehen über Schwefelsäure hatten sich äusserst wenige, harte, durchsichtige Kriställchen von rein weisser Farbe gebildet, welche von dem übrigen sirupartigen, braunen Bromprodukte getrennt wurden. Beim Ausgiessen des letzteren blieben sie auf dem Boden des Schälchens zurück. Mit Fliesspapier konnte das braune Bromprodukt entfernt werden. Das Brom wurde nach der Methode von Carius bestimmt.

0,0131 g der Kriställchen gaben 0,0140 g AgBr = 45,48 Prozent Br.

$C_{14}\ H_{20}\ Br_2$ verlangt 45,958 % Br.

Die Differenz kann von der sehr geringen Menge der zur Verfügung stehenden analysierten Substanz herrühren.

Der dem krystallisierten Bromprodukt anhaftende sirupartige Körper wurde ebenfalls analysiert.

0,2643 g der Substanz lieferten 0,2450 g AgBr = 39,449 Prozent Br.

Hieraus geht hervor, dass letzteres Produkt kein einheitliches, chemisches Individuum war, denn

$C_{14}\ H_{21}\ Br$ verlangt 29,724 % Br und
$C_{14}\ H_{20}\ Br_2$ „ 45,958 % Br.

Eine andere Portion des Oeles wurde im zugeschmolzenen Glasrohr mit Brom auf 130° erhitzt. Das erhaltene dunkelbraune Produkt war von mehr fester Beschaffenheit, breitete sich aber beim Aufbewahren auf dem Uhrglase allmählich aus und klebte an demselben an.

Nach mehrwöchigem Stehen über Schwefelsäure wurde eine Brombestimmung vorgenommen.

I. 0,2226 g des Bromproduktes gaben 0,3472 g AgBr = 66,377 % Br.

II. 0,2673 g des Bromproduktes gaben 0,4175 g AgBr = 66,47 % Br.

C_{14} H_{18} Br_4 verlangt 63,224 % Br.

Somit erhielt ich wiederum kein einheitliches Produkt und ich nahm deshalb von weiterer Darstellung von Bromprodukten Abstand, zumal, da bei der Verarbeitung des Toluidinnachlaufs derselbe Kohlenwasserstoff C_{14} H_{22} erhalten und der Bromierung unterworfen wurde. (S. unten).

Kristallinische Substanz vom Schmelzpunkt 122,5°.

Die bei der Oxydation der Fraktionen 258—290° mit Kaliumpermanganat erhaltene, blättrig-kristallinische Substanz (S. 10 u. 13) wurde von dem anhängenden Oele getrennt und aus absolutem Alkohol umkristallisiert. Auch aus einer Mischung von Alkohol und Aether zu gleichen Volumina kann sie umkristallisiert werden. Die braune Mutterlauge wurde von den Kristallen abgesaugt und dieselben mit kaltem Aether, in dem sie ziemlich schwer löslich sind, ausgewaschen. Die Kristalle nahmen dann eine schöne weisse Farbe an und besassen einen seideartigen Glanz. Sie schmolzen zwischen 122 und 123° und erstarrten wieder bei 87° plötzlich. Eine qualitative Untersuchung ergab die Anwesenheit von Schwefel; dagegen war Stickstoff nicht vorhanden.

Die Kristalle sind in konzentrierter Salpetersäure, sowie in Schwefelsäure löslich und fallen beim Verdünnen des Lösungsmittels mit Wasser wieder aus, aus Schwefelsäure mehr flockig, aus Salpetersäure fein pulverförmig. In konzentrierter Salzsäure sind sie unlöslich. Nach dem Ausfällen der Kristalle durch Wasser aus der Lösung in Salpetersäure haben sie denselben Schmelzpunkt, wie zuvor, sind aber in ein graulichweisses, feines Pulver verwandelt und hinterlassen beim Lösen in Aetheralkohol einige Harzflöckchen; beim Verdunsten dieses Lösungsmittels nehmen sie wieder die blätterige Struktur an und haben den Schmelzpunkt 122—123°. Die Indopheninreaktion ergab ein negatives Resultat.

Vor dem Analysieren wurden die Kristalle bei 105° getrocknet.

Zunächst versuchte ich die quantitative Bestimmung des Schwefels nach der Methode von Carius, indem ich zwei Röhren zunächst einer Temperatur von 230° vier Stunden lang aussetzte. Beim Verdünnen mit Wasser schieden sich jedoch feste, gelblich gefärbte Flocken ab, welche abfiltriert wurden. Hieraus ging hervor, dass die Substanz nur teilweise zersetzt war. In den Filtraten wurden 2,62 und 3,58% Schwefel als Baryumsulfat gefunden.

Ob die Zersetzung vollständig eingetreten ist, kann man durch blosses Betrachten des Röhreninhaltes nicht gut ersehen, da sich die Kristalle schon bei gewöhnlicher Temperatur in der konzentrierten Salpetersäure lösen und die mehr oder minder stark eingetretene Grünfärbung der Salpetersäurelösung nach dem Erhitzen kein besonders charakteristisches Merkmal darbietet. Nur die beim Verdünnen mit Wasser eingetretene oder ausgebliebene Trübung war ein sicheres Zeichen für die unvollständige oder vollständige Zersetzung der Substanz.

Zwei andere Bestimmungen, wobei ich vier Stunden lang auf 250° erhitzte, ergaben 5,66 und 7,30% Schwefel; aber auch hier schied sich beim Verdünnen der Salpetersäurelösung mit Wasser die feste Substanz aus

Nun steigerte ich die Temperatur auf 275°, wobei jedoch eine Röhre zersprang; die mit der andern vorgenommene Schwefelbestimmung ergab 8,37% S. Auch hier war die Zersetzung eine ziemlich unvollständige.

Zwei weitere Versuche, wobei ich die Temperatur auf 300° steigern wollte, scheiterten durch Zerspringen beider Röhren.

Auf diese Resultate hin, und um die in geringer Menge zur Verfügung stehende Substanz zu schonen, wurde eine Schwefelbestimmung nach Brügelmann's Methode vorgenommen, jedoch mit der Modifikation, dass die Natronkalkschichte unter entsprechender Verlängerung der Verbrennungsröhre 25—30 cm lang genommen wurde.

Die Substanz wurde im Sauerstoffstrom verbrannt und durch eine glühende Schichte von Natronkalk der Schwefel als SO_3 absorbiert. Den Natronkalk habe ich mir durch Ablöschen von 80 g schwefelsäurefreiem Kalk mit einer heissen Lösung von 20 g Natronhydrat in 60 g Wasser hergestellt.

Bei einer nur 12 cm langen Natronkalkschichte war die Absorption unvollkommen. Die Methode hat ihre eigentüm-

lichen Schwierigkeiten, da die von mir verwendete Substanz erst bei höherer Temperatur destilliert und sich dann sehr leicht entzündet. Die Entzündung der Substanz trat plötzlich in der Asbestschichte mit einem schwachen Knalle ein und wurde auf die ganze Substanz übertragen. Durch Abstellung des Sauerstoffstromes erlosch die Flamme, trat aber bei weiterem Zuleiten des Sauerstoffes sofort wieder auf. Der Sauerstoff wurde im hintern Teile der Röhre verbraucht und der vordere Teil entbehrte desselben gänzlich, so dass die nach vorn getriebenen, teilweise unverbrannten Produkte keinen Sauerstoff mehr zur vollständigen Verbrennung fanden und die Röhre verliessen, ohne dass aller Schwefel zu SO_3 verbrannt und absorbiert worden wäre. Erst bei einer dritten Verbrennung, wobei ich eine 30 cm lange Natronkalkschichte anwandte, verliess nur eine äusserst geringe Menge von halb verbrannten Produkten den Apparat.

Nach der Verbrennung wurde der Natronkalk in einer Schale mit Wasser und Salpetersäure übergossen und durch Erhitzen bis fast zum Kochen vollständig gelöst, dann filtriert, das Filtrat mit Chlorbaryumlösung versetzt und der entstandene Niederschlag absitzen gelassen und hernach filtriert und getrocknet.

0,2268 g der Substanz gaben 0,2487 g $BaSO_4$ = 15,072 % S.

Auf dieses immer noch zweifelhafte Resultat hin griff ich zur Methode von Carius zurück, indem ich einen zu grossen Ueberschuss von Salpetersäure streng vermied. Und dieser, mit dem Reste der Substanz vorgenommene letzte Versuch gelang diesmal vollständig.

Ich nahm eine ziemlich enge 50 cm lange, dickwandige Glasröhre, erhitzte zunächst auf 210° und öffnete nach dem Erkalten die Röhre, fand aber hiebei, dass fast kein Druck im Inneren vorhanden war. Nun schmolz ich wieder zu, steigerte die Temperatur langsam auf 305° und hielt sie etwa 3 Stunden lang auf diesem Punkte fest. Nach dem Erkalten fand ich, dass die Substanz vollständig zersetzt war: Beim Verdünnen mit Wasser blieb der Röhreninhalt ganz klar, während, wenn die Zersetzung nicht vollständig gewesen wäre, die Substanz sich wieder ausgeschieden oder die Salpetersäure sich wenigstens getrübt hätte.

Hiebei lieferten 0,0569 g der Substanz 0,0665 g $BaSO_4$ = 16,063 % S.

Eine andere Schwefelbestimmung konnte wegen Mangels an weiterer Substanz nicht mehr ausgeführt werden.

Die Elementaranalyse, durch Verbrennen der Sub-

stanz im Sauerstoffstrom mit chromsaurem Blei ausgeführt, ergab folgendes Resultat:

I. 0,1512 g der angewandten Substanz gaben 0,2974 g CO_2 und 0,0633 g H_2O.

II. 0,1511 g Substanz gaben 0,2941 g CO_2 u. 0,0581 g H_2O

Somit wurden gefunden:

I. 53,642 % C 4,651 % H

II. 53,472 % C 4,313 % H.

Das Mittel der beiden Analysen beträgt 53,56 % C u. 4,48 % H.

Nimmt man den S zu 16,06 % an, so beträgt die Differenz von 100 = 25,90; zieht man diese für Sauerstoff in Rechnung, so erhält man die Formel $C_9H_9SO_3$, deren Richtigkeit indessen bis zur Ausführung von Kontrollanalysen, wozu ich bisher kein Material mehr erlangen konnte, dahingestellt bleiben muss.

Der durch Erhitzen der Kristalle vom Schmelzpunkt 122,5° im zugeschmolzenen Rohr mit Salpetersäure entstandene Körper bildet eine gelblichweise, undeutlich kristallinische Masse. In kochendem Wasser ist die Substanz spurenweise löslich; die Lösung färbt sich durch Zusatz von Eisenchlorid braungelb. In Natronlauge und Ammoniak ist die Substanz unlöslich. In einer Mischung von Phenol und Wasser im Verhältnisse 1 : 10 ist sie löslich. Ebenso löst sie sich in konzentrierter Salpetersäure beim Erwärmen; beim Erkalten der Lösung fällt sie kristallinisch aus. In Eisessig ist sie leicht löslich. Nach dem Umkristallisieren aus dem letzteren Lösungsmittel blieb der gelbe Farbstoff in der Mutterlauge zurück und das Produkt war fast ganz weiss. Der Schmelzpunkt liegt bei 180°. Eine qualitative Untersuchung ergab die Anwesenheit von Schwefel und Stickstoff. Wahrscheinlich ist diese Substanz ein Nitroprodukt. Eine Schwefelbestimmung nach der Methode von Brügelmann ergab:

0,0457 g der Substanz lieferten 0,0138 g $BaSO_4$ = 4,1503 % S.

Die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs wurde unter Anwendung von chromsaurem Blei und einer vorgelegten Spirale aus reduziertem Kupfer ausgeführt.

0,0840 g Substanz lieferten 0,0434 g CO_2 u. 0,0310 g H_2O = 14,091 % C u. 4,110 % H.

Hiemit war alle zu Gebote stehende Substanz verbraucht und ich stehe davon ab, weitere Schlüsse auf die Zusammensetzung des Körpers zu ziehen, bevor nicht die Analysen sowie die Bestimmung des Stickstoffs wiederholt gemacht sind.

Kristallinische Substanz vom Schmelzpunkte 66°.

Neben den Kristallen vom Schmelzpunkt 122,5° erhielt ich in ganz geringer Menge Kristalle in Form von grösseren dünnen Blättern, welche bei 66° schmolzen. Die geschmolzenen Kristalle erstarren bei 54°. Sie sind ebenfalls von weisser Farbe und besitzen einen matten Glanz. In konzentrierter Salpetersäure sind sie auch beim Erwärmen nicht löslich, sondern schmelzen nur auf der Säure, während sich die Kristalle vom Schmelzpunkt 122,5° in der Salpetersäure lösen, ohne vorher zu schmelzen. Auf diese Weise können sie auch von einander getrennt werden. Eine qualitative Prüfung auf Schwefel und Stickstoff ergab die Abwesenheit beider Elemente. Wegen ihrer geringen Menge konnte die Substanz nicht näher untersucht werden.

Verarbeitung von neu erhaltenem Material.

Inzwischen hatte ich eine neue kleinere Portion Oel erhalten. Bei der zunächst vorgenommenen Destillation erhielt ich folgende Fraktionen:

1) 185—225°.
2) 225—245°.
3) 245—270°.
4) 270—320°.

Ueber 320° wurde nur sehr wenig Oel erhalten. Zwischen 245 und 270° war die grösste Fraktion. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat wurden die Fraktionen 185—245° und 245—320° für sich der Operation unterworfen.

Die bei der Oxydation entstandenen Kristalle wurden zu den oben beschriebenen gegeben.

Nach der Oxydation waren nur wenige ccm Oel übrig geblieben. Ich erhielt die Fraktionen 256—260°, 260—270° und sehr wenig über 270°. Eine Elementaranalyse führte wieder zu der Formel $C_{14}H_{22}$.

Bei der Nitrierung des Kohlenwasserstoffs entstanden ebenfalls in ganz geringer Menge die feinen stickstoffhaltigen Kriställchen vom Schmelzpunkt 228°, welche mit den früher erhaltenen vereinigt wurden. (S. 16).

Die bei der Oxydation entstandene feste, nicht flüchtige Säure wurde durch Kochen mit Strontiumkarbonat in das Strontiumsalz verwandelt. Zwei Analysen ergaben:

I. 0,3902 g des Strontiumsalzes gaben 0,2178 g $SrCO_3$ = 33,115 % Sr.

II. 0,3055 g des Salzes gaben 0,1674 g $SrCO_3$ = 32,508 % Sr.

Homoterephtalsaures Strontium verlangt 32,959 % Sr.

Die Säure hat somit die gleiche Zusammensetzung wie die früher erhaltene und wurde daher mit jener weiterhin untersucht. Sie besass ebenfalls keinen Schmelzpunkt.

Das Silbersalz der aus dem von 185—245° siedenden Anteil des Oeles erhaltenen flüchtigen Säure hatte folgende Zusammensetzung:

0,1310 g des Salzes lieferten 0,0620 g Ag = 47,328 % Ag.

Capronsaures Silber verlangt 48,408 % Ag,

Oenanthylsaures „ „ 45,528 % Ag.

Von dem Silbersalz der flüchtigen Säuren aus dem zwischen 245 und 320° siedenden Teil des Oeles lieferten 0,0640 g nach dem Glühen im Tiegel: 0,0287 g Ag = 44,84 % Ag.

Caprylsaures Silber verlangt 43,006 % Ag.

Nachdem die flüchtige Säure, welche sich bei der Oxydation des zwischen 245 und 320° siedenden Oeles gebildet hatte, abdestilliert war, wobei etwa die Hälfte der anfangs vorhandenen, freie Schwefelsäure und Kaliumsulfat enthaltenden Flüssigkeit im Destillationskolben zurückblieb, machte ich die Wahrnehmung, dass sich in diesem Rückstande eine gelbe, flockige Substanz in geringer Menge ausgeschieden hatte, die nach dem Abfiltrieren beim Trocknen an der Luft eine kristallinische Struktur annahm. Die Substanz löste sich in Wasser, Alkohol, verdünnten Säuren und Alkalien; ihre Lösung gab mit Eisenchlorid keine Reaktion. Die Substanz bildete mit Basen Salze, war leicht sublimierbar und hatte den Schmelzpunkt 180—182°. Sauren, wässerigen Lösungen konnte sie durch Ausschütteln mit Aether entzogen werden.

Das Silbersalz, welches ich durch Versetzen einer konzentrierten Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitratlösung erhielt, verpuffte beim Erhitzen im Tiegel.

0,1392 g einer anderen Portion, bei 105° getrocknet, lieferten 0,0820 g AgCl = 44,30 % Ag.

Paratoluylsaures Silber verlangt 44,425 % Ag.

Das Baryumsalz wurde durch Erhitzen einer wässerigen Lösung der Säure mit Baryumkarbonat, bis fast zum Sieden, erhalten.

0,1360 g des Baryumsalzes gaben 0,0780 g $BaSO_4$ = 33,73 % Ba.

Paratoluylsaurer Baryt verlangt 33,69 % Ba.

Wegen Mangels an Material konnte die Säure nicht weiter untersucht werden.

Trennung und Untersuchung der bei der Oxydation des Oeles entstandenen festen, nicht flüchtigen Säuren.

Sämtliche Säureportionen wurden vereinigt und verschiedene Salze dargestellt, deren Analysen aber die Vermutung bestätigten, dass man es mit keiner einheitlichen Säure, sondern mit einem Säuregemenge zu thun habe.

Zunächst wurde versucht, die Säuren durch fraktionierte Kristallisation ihres Strontiumsalzes von einander zu trennen und zu diesem Zwecke die gut getrocknete Säurenmenge durch Kochen mit Wasser und Strontiumkarbonat in das Strontiumsalz verwandelt, welches in Wasser nicht löslich ist und deshalb beim Abdampfen seiner Lösung auskristallisiert. Nach längerem Kochen des Strontiumkarbonates mit der Säure wurde die entstandene, etwas gelblich gefärbte Lösung des Strontiumsalzes von dem überschüssigen Strontiumkarbonat abfiltriert. Da sich der Filterrückstand in verdünnter Salzsäure vollständig klar löste, so war sämtliche Säure in das Strontiumsalz übergeführt. Die Lösung des Salzes wurde auf dem Wasserbade eingedampft und, so oft sich eine genügende Menge des Strontiumsalzes ausgeschieden hatte, lezteres abfiltriert und das Filtrat dann weiter abgedampft. Nach fünfmal vorgenommener fraktionierter Kristallisation des Salzes wurden die gut abgesaugten und bei 125° getrockneten Salzportionen analysiert. Die Analysen der zuletzt erhaltenen zehn Fraktionen ergaben:

a. 1) 34,43 % Sr. Zuerst abgeschieden.
   2) 34,29 „
   3) 34,08 „
   4) 34,12 „
b. 5) 32,90 „
c. 6) 31,16 „
   7) 31,21 „
   8) 30,64 „
d. 9) 27,95 „
   10) 25,32 „ Zuletzt abgeschieden.

Die Zersetzung der Salze wurde mit Ammoniak und Ammoniumkarbonat vorgenommen und das Strontium als

Strontiumkarbonat bestimmt. Die Salze hatten eine gelbliche Farbe.

Die aus den Salzen abgeschiedene Säure besass keinen Schmelzpunkt, von welcher Fraktion sie auch sein mochte; beim Erhitzen sublimierte sie nur und war beim Erwärmen in konzentrierter Schwefelsäure löslich.

Diese Strontiumsalze lieferten den klaren Beweis, dass ich es mit einem Gemenge von Säuren zu thun hatte. Da selbst durch das fünfmalige Umkristallisieren die Säuren nicht besser von einander getrennt werden konnten, so versuchte ich, ob mir die Trennung durch Ueberführung derselben in die Baryumsalze nicht besser gelingen würde und verwandelte deshalb zunächst die unter **a** verzeichneten Säureportionen durch längeres Kochen mit Wasser und Baryumkarbonat in die entsprechenden Baryumsalze. Die gelbliche, wässerige Lösung wurde ebenso wie die der Strontiumsalze behandelt. Das Umkristallisieren wurde sechsmal vorgenommen.

Die bei 125° getrockneten Fraktionen des Baryumsalzes wurden mit wenig Ammoniak, mehr Ammoniumkarbonat- und Ammoniumsulfatlösung zersetzt und dabei nur ein höchst geringer Ueberschuss der Ammoniumsalze angewandt. Durch das Ammoniumkarbonat wurde die Säure als leicht lösliches Ammoniumsalz in Lösung gehalten, während durch das Sulfat das Baryum in Form von Baryumsulfat ausgefällt wurde.

Die Analysen ergaben:

A. 1) 45,20% Ba 3) 44,87% Ba
2) 45,03 „ „ 4) 44,76 „ „

Terephtalsäure verlangt 45,55% Ba
Homoterephtalsäure verlangt 43,53% Ba.

Die anderen Fraktionen wurden ebenfalls in das Baryumsalz übergeführt.

Aus **b** erhielt ich:
B. 1) 43,825% Ba 2) 43,476% Ba.

Aus **c** erhielt ich:
C. 1) 43,13% Ba **D.** 3) 41,96% Ba
2) 42,06 „ „ 4) 41,78 „ „
5) 41,04 „ „

Aus **d** erhielt ich:
E. 1) 39,84% Ba 3) 37,91% Ba
2) 39,53 „ „ 4) 35,85 „ „

Mit den aus den Gruppen **B** und **C** abgeschiedenen Säuremengen wurde nochmals das Baryumsalz dargestellt. Das Ergebnis war:

z. 1) 44,18 % Ba 4) 42,22 % Ba
2) 43,85 „ „ 5) 41,79 „ „
3) 43,39 „ „

Aus diesen Analysen geht hervor, dass der Baryumgehalt in den einzelnen Fraktionen den Strontiumsalzen gegenüber nur wenig zugenommen hat und die Säuren durch fraktionierte Kristallisation nur sehr langsam und schwierig oder gar nicht zu trennen sind.

Die aus der Gruppe **A** abgeschiedene freie Säure stellte ich bei Seite und verwandelte die weniger Baryum enthaltenden Fraktionen der Reihe nach in die entsprechenden Bleisalze.

Zunächst musste die aus den Baryumsalzen abgeschiedene Säure durch wiederholtes Ausfällen mit Salpetersäure und Lösen in Ammoniak von der anhaftenden Schwefelsäure befreit werden, um eine Verunreinigung der Bleisalze durch schwefelsaures Blei zu verhüten. Sodann wurde die Säure in Ammoniak gelöst, durch Vertreiben des überschüssigen Ammoniaks auf dem Wasserbade das neutrale Ammoniumsalz dargestellt und aus diesem durch eine Lösung von Bleinitrat das Bleisalz fraktioniert gefällt. Die einzelnen Fraktionen wurden abfiltriert und abgesaugt, auf dem Filter mehreremal mit heissem Wasser ausgewaschen, sodann im Lufttrockenschrank bei 120° getrocknet und analysiert. Das Blei wurde entweder als Bleisulfat oder als Bleioxyd gewogen. Die erste Fällung war gelb bis bräunlich gefärbt, indem eine färbende Substanz durch das Bleinitrat zuerst ausgefällt wurde.

Aus der Gruppe z erhielt ich auf diese Weise folgende Fraktionen:

I. 1) Erste Fällung, gelbbraun, wurde entfernt. 3) 54,56 % Pb
4) 54,36 „ „
2) 54,78 % Pb 5) 53,75 „ „

Aus **D** erhielt ich:

II. 1) Erste gelbe Fällung wurde entfernt. 3) 53,82 % Pb
4) 53,42 „ „
2) 53,82 % Pb

Terephtalsaures Blei verlangt 55,782 % Pb
Homoterephtalsaures Blei verlangt 53,752 % Pb.

Aus diesen Analysen geht hervor, dass die Verwandlung in das Bleisalz wesentlich zur Reinigung der Säure beitrug. Nach dem vollständigen Ausfällen der Säure durch Bleinitrat aus dem Ammoniumsalz wurden das letzte Filtrat, sowie die beim Auswaschen der einzelnen Fraktionen mit heissem Wasser erhaltenen Waschwassermengen abgedampft. Hiebei beobachtete ich, dass sich nach längerem Abdampfen zunächst

auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine dünne gelbliche Haut von terephtalsaurem Blei ausschied, welches in vielem heissen Wasser in geringer Menge löslich ist. Nach dem Abfiltrieren des letzteren und weiterem Einengen der Flüssigkeit erhielt ich dann auf Zusatz von Salpetersäure eine rein weisse, flockige Fällung, welche nach dem Abfiltrieren und Trocknen ein mehr oder minder kristallinisches, matt- bis seideglänzendes Aussehen hatte, je nachdem sie durch eine grössere oder geringere Menge des schwerlöslichen Bleisalzes verunreinigt war.

Infolge dieser Wahrnehmung hielt ich mit der Gruppe **E** ein etwas abgeändertes Verfahren ein: Das aus dieser Säureportion dargestellte Bleisalz wurde auf einmal ausgefällt, der Niederschlag absitzen gelassen und die darüber befindliche Flüssigkeit durch ein Filter gegossen. Sodann wurde der Niederschlag mehreremal mit Wasser ausgekocht und endlich noch öfters auf dem Filter mit heissem Wasser ausgewaschen. Sämtliche Filtrate wurden vereinigt, die Flüssigkeit abgedampft und wie oben behandelt. Hiebei erhielt ich eine grössere Menge der leichter löslichen Säure, als von der Gruppe **z**, obgleich die letztere eine grössere Menge des Säuregemisches enthielt, als **E**. Somit ist der geringere Baryumgehalt in den Fraktionen der Gruppe **E** der Anwesenheit von grösseren Mengen der leichter löslichen Säure zuzuschreiben. Aus dem Bleisalze der schwerlöslichen Säure, E_1 genannt, wurde das Blei durch Erwärmen mit Ammoniumkarbonatlösung auf dem Wasserbade abgeschieden und sodann die freie Säure durch Versetzen des erhaltenen Ammoniumsalzes mit Salpetersäure ausgefällt.

Die aus den verschiedenen Fraktionen erhaltenen Portionen der leichter löslichen Säure wurden vereinigt und später mit den aus den Toluidinrückständen erhaltenen weiter untersucht. (S. unten).

Die aus dem Bleisalz abgeschiedenen schwer löslichen Säureportionen wurden nun in das Silbersalz verwandelt. Die Säure wurde wiederum in das neutrale Ammoniumsalz übergeführt und aus letzterem das Silbersalz durch Versetzen mit Silbernitratlösung als weisser, amorpher, zäher Niederschlag fraktioniert ausgefällt. Die Niederschläge wurden auf dem Filter mehrmals mit heissem Wasser ausgewaschen, das Waschwasser der einzelnen Portionen vereinigt und mit der nach dem Ausfällen der Säure zurückbleibenden Flüssigkeit zusammen abgedampft. Nach dem Versetzen der stark eingeengten Flüssigkeit mit Salpetersäure erhielt ich wiederum eine kleine Menge von der leichter löslichen Säure, welche mit der bei dem Bleisalze erhaltenen vereinigt wurde.

Das schwer lösliche Silbersalz wurde nach dem Trocknen bei 120° einige Zeit lang mit verdünnter Salzsäure digeriert, dann die Säure mit Natronhydratlösung neutralisiert und Natriumkarbonatlösung bis zur stark alkalischen Reaktion zugegeben. Hiedurch wurde das Silber als Chlorsilber ausgefällt, während die Säure als Natriumsalz in Lösung blieb und durch Abfiltrieren von dem Chlorsilber leicht getrennt werden konnte.

Aus Gruppe $\mathbf{I}_{,1-4}$, erhielt ich:

1) 55,94% Ag 3) 55,38% Ag
2) 55,69 „ „ 4) 54,71 „ „

Aus Gruppe $\mathbf{I}_{,5}$, **II** und $\mathbf{E}_1$ erhielt ich:

1) 54,84% Ag 5) 53,01% Ag
2) 54,71 „ „ 6) 52,78 „ „
3) 54,49 „ „ 7) 52,46 „ „
4) 53,65 „ „

Terephtalsaures Silber verlangt 56,825% Ag.

Homoterephtalsaures Silber verlangt 54,804% Ag

Durch wiederholtes Verwandeln in das Silber- oder Bleisalz und Auskochen dieser Salze mit Wasser gelang es mir, die Säuren aus denjenigen Fraktionen, deren Metallgehalt unter dem der Homoterephtalsäure war, soweit von der leichter löslichen Säure zu befreien, dass ihre Salze genau der Homoterephtalsäure entsprachen. Höher stieg aber der Metallgehalt nicht.

Die freie Säure sublimierte in höherer Temperatur, ohne vorher zu schmelzen.

Auch ein mit diesen Fraktionen nachträglich dargestelltes Baryumsalz hatte die Zusammensetzung der Homoterephtalsäure.

So glaubte ich denn, dass Homoterephtalsäure ein wesentlicher Bestandteil des Säuregemisches sei und schritt zur Elementaranalyse der aus den entsprechenden Salzen abgeschiedenen und bei 125° getrockneten Säure, welche nur noch sehr schwach gelblich gefärbt war. Die Verbrennung wurde vermittelst Kupferoxydes im Sauerstoffstrome vorgenommen.

0,3352 g der Säure lieferten 0,7075 g CO_2 u. 0,1170 g H_2O; somit gefunden: 57,564 % C
3,887 % H
38,549 % O (durch Differenz)
100,000

Berechnet für

Homoterephtalsäure:	Terephtalsäure:
59,993 % C	57,826 % C
4,455 % H	3,623 % H
35,551 % O	38,551 % O.
99,999	

Während die Salzanalysen auf Homoterephtalsäure stimmten, sprach merkwürdigerweise die Elementaranalyse ganz unzweideutig für Terephtalsäure.

Eine Kontrollanalyse wurde nicht ausgeführt, da zu gleicher Zeit die von den Toluidinrückständen erhaltene, vermeintliche Homoterephtalsäure, welche ganz dieselben Eigenschaften hatte, bei der Elementaranalyse das nämliche Resultat ergab (s. unten).

Derartige Beobachtungen, dass der Terephtalsäure Verunreinigungen hartnäckig anhaften, welche die Zusammensetzung ihrer Salze beeinflussen, sind schon wiederholt gemacht worden.

Die sogenannte Insolinsäure, $C_9H_8O_4$, welche A. W. Hofmann[1]) bei der Oxydation von Cuminsäure mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure erhielt und für das nächste Homologe der Terephtalsäure ansah, ist später von Warren de la Rue und Hugo Müller[2]), von H. Schwanert[3]), von G. Hirzel und F. Beilstein[4]), von E. Paternò und P. Spica[5]), sowie von Richard Meyer[6]) erhalten worden.

Die von A. W. Hofmann angeführten physikalischen Eigenschaften der Insolinsäure entsprechen vollkommen denen der Terephtalsäure. Das Silbersalz, sowie die Elementaranalyse seiner Säure sprechen für Insolinsäure. Bei der Destillation der Säure mit kaustischem Baryt erhielt er aber keine Spur Toluol, sondern nur Benzol:

$$\underset{\text{Insolinsäure}}{C_9H_8O_4} = \underset{\text{Toluol.}}{C_6H_5 . CH_3} + {}_2CO_2$$

$$\underset{\text{Terephtalsäure}}{C_8H_6O_4} = \underset{\text{Benzol.}}{C_6H_6} + {}_2CO_2$$

H. Schwanert erhielt ebenfalls eine der Terephtalsäure ähnliche Säure. Die Elementaranalyse und die Zusammensetzung der Salze sprechen für Insolinsäure. Dennoch tritt er für die Identität der Insolinsäure mit der Terephtalsäure ein, wie auch Warren de la Rue und H. Müller. Schwanert vermutete, dass die von ihm analysierte Säure nicht ganz reine Terephtalsäure

1) Annalen der Chemie 97,197.
Jahresberichte 1855,481.
2) Annalen der Chemie 121,88.
Jahresberichte 1861,424.
3) Annalen der Chemie 128,119 u. 132,257.
Jahresberichte 1864,401.
4) Ibidem 1866,360.
5) Ibidem 1877,379.
6) Berl. 12,1074.

gewesen sei und nahm die Untersuchung derselben wieder auf. Beim Erhitzen der Säure mit Baryt erhielt er Benzol und Kohlensäure. Wiederholte Versuche zeigten ihm, dass sich bei der Oxydation des Terpentinöls nicht Insolinsäure, sondern Terephtalsäure bildet.

Richard Meyer erhielt durch Oxydation der Oxypropylbenzoësäure mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure eine Säure, deren Silbersalz scharf die Zusammensetzung des insolinsauren Silbers, $C_9H_6O_4Ag_2$, hatte; er fand 54,86 % Ag nach wiederholter Reinigung des Salzes. Eine Elementaranalyse hat er nicht ausgeführt.

Die Beobachtung, dass die von ihm erhaltene Säure durch Acetylbenzoësäure verunreinigt war, führte ihn einerseits in Anbetracht der schwierigen Trennung der beiden Säuren auf den Gedanken, hierin möchte der Grund zu suchen sein, weshalb die Terephtalsäure so vielfach nicht erkannt und für Insolinsäure gehalten worden ist. Andererseits jedoch glaubt er, dass man die Existenz der Insolinsäure infolge der von ihm und Anderen gefundenen Resultate nicht ganz in Abrede ziehen dürfe.

Er spricht dann fernerhin die Vermutung aus, dass die Homoterephtalsäure $C_9H_8O_4$, welche Paternò und Spica durch Oxydation von Normalpropyl-isopropylbenzol erhielten, ebenfalls Insolinsäure sein könnte, während er Hirzels Insolinsäure aus Steinkohlenkumol für Terephtalsäure hält.

Ich habe gefunden, dass die unreine Terephtalsäure selbst nach wiederholter Reinigung vermittelst ihres Silber- und Bleisalzes gerne in ihren Salzen die Zusammensetzung der Homoterephtalsäure oder Insolinsäure beibehält und erst durch die nachfolgende Darstellung eines Strontiumsalzes vollends gereinigt werden kann. Infolge der schwierig durchzuführenden Reinigung der Terephtalsäure kann eine Verwechslung derselben mit der Homoterephtalsäure oder Insolinsäure sehr leicht stattfinden.

Auch ich glaubte anfänglich, es mit einem Homologen der Terephtalsäure zu thun zu haben, da selbst wiederholtes Umkristallisieren des Baryum- und Strontiumsalzes, Auskochen der freien Säure mit Wasser und Alkohol keine Aenderung in der Zusammensetzung der analysierten Salze hervorbrachte.

Zunächst versuchte ich nun, ob es mir vielleicht durch Erhitzen der vermeintlichen Homoterephtalsäure mit Wasser unter Druck gelingen würde, die Säure reiner zu erhalten. Zu diesem Zwecke erhitzte ich eine kleine Menge derselben

mit Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre zwei Stunden lang auf 180°: nach dem Erkalten der Röhre konnte ich jedoch keine Veränderung der pulverförmigen Säure wahrnehmen. Ich setzte deshalb die Röhre nochmals drei Stunden lang einer Temperatur von 230° aus und fand nach dem Erkalten derselben, dass sich die Säure in teilweise über 6 mm langen glänzenden Nadeln an der unteren Wandung der Röhre abgesetzt hatte.

Während die angewandte pulverförmige Säure rein weiss war, hatten die erhaltenen Kristalle eine fahlgelbe Farbe. Die Kristalle sublimierten beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Das in der Röhre befindliche, schwach gelblich gefärbte Wasser enthielt noch eine geringe Menge der Säure in Lösung.

Die Kristalle wurden mit heissem Wasser gewaschen und durch Kochen mit Wasser und Strontiumkarbonat das Strontiumsalz dargestellt; beim Abdampfen der erhaltenen Lösung kristallisierte das Salz in schönen, seideglänzenden, ganz schwach gelblich gefärbten Blättchen aus. Der sich zuerst ausscheidende Teil wurde bei 120° getrocknet und analysiert. Beim Trocknen verloren die Kristalle den Glanz infolge des Verlustes von 4 Molekülen Kristallwasser.

0,2732 g des Strontiumsalzes gaben 0,1597 g $SrCO_3$ = 34,68% Sr.

Terephtalsaures Strontium verlangt 34,795% Sr.

Aus einer anderen Portion der pulverförmigen, vermeintlichen Homoterephtalsäure stellte ich ebenfalls, ohne sie vorher in die grosskristallinische Form umzuwandeln, das Strontiumsalz dar. Nach dreimal wiederholter fraktionierter Kristallisation erhielt ich dasselbe in der oben angegebenen Form. Die Analyse der ersten Fraktion ergab 34,59% Sr.

Das Strontiumsalz ist ein sehr charakteristisches Salz für die Terephtalsäure. Während sich dasselbe vor der Reinigung der Terephtalsäure durch die Verwandlung derselben in das Blei- und Silbersalz nur in Krusten oder dendritenförmig beim Abdampfen seiner Lösung ausschied, wurde es nach jener Reinigung jedesmal in der schön kristallinischen Form erhalten.

Das Baryumsalz, aus der vermeintlichen Homoterephtalsäure dargestellt, behielt diese Zusammensetzung bei oder es stieg nach längerem Umkristallisieren der Prozentgehalt an Baryum nur ganz unwesentlich bei den ersten Fraktionen; das Strontiumsalz aber nahm sofort den Prozentgehalt der Terephtalsäure an Strontium an und sein Aussehen lässt die grössere oder geringere Reinheit der Säure viel besser erkennen, als das des Baryumsalzes.

Die oben aus den Baryumsalzen der Gruppe A (S. 29.) abgeschiedene Säure wurde zur Reinigung von noch anhaftender leicht löslicher Säure in das Bleisalz übergeführt und, ohne analysiert zu werden, wieder daraus abgeschieden und dann das Strontiumsalz dargestellt, welches sofort in schön kristallinischem Zustande erhalten wurde. Die erste Fraktion wurde zugleich zur Kristallwasserbestimmung verwendet. 1,3383 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 120° 0,2947 g Wasser, entsprechend 22,02 %. Die Formel $C_8H_4O_4Sr + 4H_2O$ verlangt 22,26 %. Ueber Schwefelsäure scheint das lufttrockene Salz 1 Molekül seines Kristallwassers zu verlieren.

Die Analyse ergab:

1) 1,0436 g des Strontiumsalzes lieferten 0,6095 g $SrCO_3$ = 34,65 % Sr.

Die andern Fraktionen ergaben:

2) 34,60 % Sr.
3) 34,54 „ „
4) 34,35 „ „

Die aus den Salzen abgeschiedene Säure sublimierte, ohne zu schmelzen, bei höherer Temperatur und wurde nach dem Trocknen bei 120° der Elementaranalyse unterworfen. 0,5254 g der Säure gaben 1,1143 g CO_2 und 0,1758 g H_2O; somit gefunden:

57,84 % C
3,73 % H
38,43 % O (durch Differenz)
100,00

Berechnet für Terephtalsäure

57,83 % C
3,62 % H
38,55 % O

Somit war die Säure Terephtalsäure. Durch Erhitzen einer kleineren Menge dieser Säure mit Wasser in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf 230° erhielt ich die Säure ebenfalls in Form von langen, fahlgelben Nadeln. (S. 35.)

Untersuchung der leichter löslichen Säure.

Wegen ihrer geringen Menge wurden die aus den Anilin- und Toluidinrückständen erhaltenen, vermittelst des Blei- und Silbersalzes von der Terephtalsäure getrennten Portionen der leicht löslichen Säure vereinigt und im Wassertrockenschrank getrocknet. Die trockene, terephtalsäurehaltige Säure sublimierte, ohne zu schmelzen, in höherer Temperatur. Nun wurde

das Säurengemenge mit frisch gefälltem kohlensauren Silber gut zusammengerieben und dann mit vielem Wasser längere Zeit bis fast zum Sieden erhitzt und heiss abfiltriert.

Die auf dem Filter zurückgebliebene Säure wurde mit Ammoniak gelöst und nach dem Vertreiben des überschüssigen Ammoniaks aus dem neutralen Ammoniumsalz durch Versetzen mit Bleinitratlösung das Bleisalz dargestellt und gut mit heissem Wasser ausgewaschen; das Filtrat war frei von leicht löslichem Bleisalz. Nach dem Trocknen bei 120° wurde das Salz analysiert.

0,2752 g des Bleisalzes lieferten 0,2250 g $PbSO_4$ = 55,84% Pb.

Terephtalsaures Blei verlangt 55,783% Pb.

Aus der Lösung des leicht löslichen Silbersalzes in Wasser schied sich beim allmählichen Erkalten eine erste Portion in Flocken aus, welche abfiltriert wurde. In feuchtem Zustande war der Niederschlag schön weiss und glänzend, nach dem Trocknen bei 110° aber verlor er den Glanz und wurde pulverig. Die Analyse ergab

1) 43,49% Ag.

Das Filtrat wurde weiter abgedampft, bis sich wieder eine Ausscheidung zeigte und dann erkalten gelassen. Wiederum schieden sich weisse Flocken aus, die sich zu kugeligen Massen zusammenballten. Nach dem Trocknen war das Salz auf der Oberfläche etwas grau. Die Analyse ergab:

2) 42,69% Ag.

Nach weiterem Eindampfen des Filtrates schied sich wieder eine schön weisse, flockige Portion aus, deren Analyse

3) 41,54% Ag.

ergab. Die Analyse der nächsten Fraktion, welche in voluminösen Flocken in der Flüssigkeit schwamm, nach dem Trocknen aber nur ein geringes Volumen einnahm, ergab

4) 37,07% Ag.

Aus dem Reste des Filtrates schieden sich nach weiterem Eindampfen beim langsamen Erkalten weisse, bis 1 cm lange, büschelförmig gruppierte, seideglänzende Nadeln aus, die nach dem Trocknen etwas gräulich, aber schön seideglänzend und weich waren.

0,0623 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 110° 0,0034 g Wasser, somit 5,458%. Die Formel $C_{10}H_9O_4Ag + H_2O$ verlangt 5,645% Kristallwasser. Die Differenz rührt wohl von der geringen Menge der zu Gebote stehenden Substanz her.

Die Silberbestimmung des bei 110° getrockneten Salzes ergab:

5) 0,0582 g des Silbersalzes lieferten 0,0279 g AgCl = 36,083 % Ag.

Die Formel $C_{10}H_9O_4Ag$ verlangt 35,86 % Ag.

Die aus dieser Fraktion erhaltene seideglänzende, nadelförmige, freie Säure ist wohl als die reine, isolierte, „leichter lösliche" Säure anzusehen. Sie ist in heissem Wasser leicht löslich und scheidet sich beim Abdampfen in feinen, glänzenden Nadeln aus. Ihr Schmelzpunkt liegt zwischen 228 und 232°.

Das durch Kochen der freien Säure mit Wasser und kohlensaurem Blei dargestellte, in Wasser leicht lösliche Bleisalz kristallisierte in feinen, glänzenden Nädelchen.

0,0518 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 110° 0,0007 g Wasser, entsprechend 1,35 %.

Die Formel $(C_{10}H_9O_4)_2Pb + {}^1/_2H_2O$ verlangt 1,495 % H_2O.

Die Analyse des Salzes ergab:

0,0511 g des Bleisalzes lieferten 0,0260 g $PbSO_4$ = 34,748 % Pb.

Die Formel $(C_{10}H_9O_4)_2Pb$ verlangt 34,895 % Pb.

Das Salz wurde mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, dann 3 Volumina absoluten Alkohols zugegeben und das Bleisulfat nach zwölfstündigem Stehen abfiltriert. Das Filtrat wurde zur Wiedergewinnung der Säure mit verdünnter Ammoniaklösung neutralisiert, die Flüssigkeit bis auf ein kleines Volumen eingedampft und die Säure durch verdünnte Salpetersäure ausgefällt, abfiltriert, mit kaltem Wasser ausgewaschen und getrocknet.

Obige Formel könnte einer aromatischen Dioxycarbonsäure angehören; sie ist isomer mit der Isoferula- und Ferulasäure, vielleicht mit der ersteren identisch.

Die aus dem Natriumsalze, welches bei der Zersetzung des Silbersalzes mit Salzsäure, Natronhydrat und Natriumkarbonat entstanden war, durch Salpetersäure abgeschiedene freie Säure der Fraktionen 1, 2 und 3 war nach dem Trocknen weiss und pulverförmig, nicht glänzend, in Wasser kaum, in kochendem Alkohol wenig löslich und sublimierte, ohne zu schmelzen. Die Vermutung, dass hier hauptsächlich Terephtalsäure vorlag, bestätigte sich, indem diese Säure nach zweistündigem Kochen mit Bleikarbonat und Wasser beim Abfiltrieren auf dem Filter zurückblieb. Sie wurde in Ammoniak gelöst und aus dem so erhaltenen Ammoniumsalz durch Zusatz von Bleinitratlösung das Bleisalz dargestellt, welches die Zusammensetzung des terephtalsauren Bleis hatte.

Aus der von dem Bleikarbonat und der Terephtalsäure

abfiltrierten Flüssigkeit schied sich beim Abdampfen zunächst eine gelbliche, dünne Kruste von terephtalsaurem Blei aus, welche abfiltriert wurde. Nach weiterem Eindampfen erhielt ich dann eine geringe Menge des leicht löslichen Bleisalzes in Form von feinen, glänzenden Nadeln. Die Analyse ergab 37,836 % Pb, woraus hervorgeht, dass diese Portion durch noch anhaftende Terephtalsäure verunreinigt war.

Zur Ausführung einer Elementaranalyse war die mir zu Gebote stehende Menge der Dioxysäure viel zu gering.

Zur raschen Trennung der Terephtalsäure von anderen Säuren, welche leichter lösliche Salze bilden, ist folgendes Verfahren geeignet:

Das Säuregemenge wird in das Ammoniumsalz verwandelt und daraus durch Versetzen mit Bleinitrat- oder Silbernitratlösung das Blei- oder Silbersalz dargestellt, die Fällung mehrmals mit Wasser ausgekocht und mit heissem Wasser ausgewaschen. Dann wird das Salz mit kohlensaurem Ammoniak oder Natron zersetzt, aus der Alkalisalzlösung die freie Säure durch Salpetersäure ausgefällt und wiederholt in das Blei- oder Silbersalz verwandelt. Hernach wird die wieder abgeschiedene freie Säure mit Bleikarbonat und Wasser längere Zeit gekocht, dann abfiltriert, mit heissem Wasser ausgewaschen und der Niederschlag, welcher überschüssiges Bleikarbonat und die freie Säure enthält, mit Ammoniumkarbonat behandelt, das Bleikarbonat abfiltriert, aus der ammoniakalischen Lösung die Säure durch Salpetersäure abgeschieden und gut mit heissem Wasser ausgewaschen; durch Trocknen der Säure bei 125° gehen die letzten Spuren der Salpetersäure fort.

Nun wird die freie Säure direkt durch Kochen mit Wasser und Strontiumkarbonat in das charakteristische Strontiumsalz verwandelt.

Die Filtrate von den Blei- und Silbersalzen werden vereinigt und bis auf ein geringes Volumen eingedampft; die beim Eindampfen ausgeschiedenen terephtalsauren Salze werden abfiltriert und zuletzt das Filtrat mit Salpetersäure angesäuert, wobei die leicht löslichen Säuren abgeschieden werden.

Wären die letzteren in der sauren Flüssigkeit, sowie in Aether löslich, so könnte man anstatt der Salpetersäure zur Zersetzung Schwefelsäure anwenden und aus der sauren Lösung durch Ausschütteln mit Aether die leicht löslichen Säuren gewinnen.

Die erhaltene Säureportion wird zur Trennung von anhaftender Terephtalsäure mit kohlensaurem Blei oder Silber längere Zeit bis fast zum Sieden erhitzt, die Lösung vom überschüssigen Blei- oder Silberkarbonat abfiltriert und das Filtrat zur Kristallisation der leicht löslichen Salze eingedampft. Durch Wiederholung dieses Verfahrens, sowie durch Umkristallisieren der freien Säure in heissem Wasser kann die Terephtalsäure vollständig entfernt werden.

Die nach dem letzteren Verfahren von der leicht löslichen Säure durch Kochen mit Bleikarbonat getrennte und mit dem überschüssigen kohlensauren Blei abfiltrierte Terephtalsäure ergab sofort ein vollständig reines Bleisalz.

Eigenschaften der Terephtalsäure und ihrer Salze.

Die reine Terephtalsäure bildet ein weisses, feines Pulver, das in Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Petroläther unlöslich ist; in Wasser ist die Säure sehr wenig löslich. Durch konzentrierte Schwefelsäure wird sie beim Erwärmen gelöst und fällt beim Verdünnen mit Wasser unverändert aus. Beim Erhitzen sublimiert sie, ohne zu schmelzen, in mikroskopischen Nädelchen. Durch Wasser wird sie im zugeschmolzenen Glasrohr bei 230° gelöst und in Form von langen, fahlgelben Nadeln erhalten.

Ihr Silbersalz, durch Fällen des Ammoniumsalzes mit Silbernitratlösung erhalten, ist ein weisser, amorpher, käsiger Niederschlag, der in Wasser sehr wenig löslich ist.

0,3245 g eines Silbersalzes gaben 0,2447 g Ag Cl = 56,76 % Ag.

$C_8 H_4 O_4 Ag_2$ verlangt 56,825 % Ag.

Das Bleisalz, durch Fällen des Ammoniumsalzes mit Bleinitratlösung erhalten, fällt in Flocken aus, lässt sich sehr gut filtrieren und bildet nach dem Trocknen ein fein kristallinisches weisses Pulver. In Wasser ist es fast unlöslich.

Das Cadmiumsalz ist dem Bleisalz ganz ähnlich; es bildet einen fein kristallinischen, weissen Niederschlag und entsteht durch Versetzen des Ammoniumsalzes mit Cadmiumsulfatlösung.

Das Kupfersalz, durch Vermischen des Ammoniumsalzes mit Kupfersulfatlösung erhalten, bildet einen hellblauen, flockigen Niederschlag.

Das Calciumsalz kann durch Versetzen einer konzentrierten Lösung des Ammoniumsalzes mit Chlorcalciumlösung erhalten werden und bildet einen weissen, kristallinischen, in Wasser schwer löslichen Niederschlag.

Das Zinksalz wird analog dem Calciumsalz erhalten und ist ein weisser, körnig-kristallinischer Niederschlag; in Wasser ist es schwer löslich.

Das Baryumsalz wird durch Kochen der Säure mit vielem Wasser und kohlensaurem Baryt erhalten. Beim Abdampfen der Lösung scheidet es sich in Form von kleinen Schuppen aus, welche krustenförmig zusammenhängen. Aus einer konzentrierten Lösung des Ammoniumsalzes kann es auch durch Zusatz von Chlorbaryumlösung als Fällung erhalten werden.

Das Strontiumsalz, durch Kochen der Säure mit kohlensaurem Strontium und vielem Wasser erhalten, kristallisiert beim Abdampfen in glänzenden Blättchen aus, die eine weisse, oder schwach gelbliche, oder schwach rosarote Farbe besitzen.

Das Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalz sind alle in Wasser sehr leicht löslich.

Untersuchung des Toluidin-Nachlaufes.

Fraktionierung des Ausgangsmateriales.

Das Ausgangsmaterial, ein braunes Oel, wurde der Fraktionierung unterworfen und folgende Fraktionen erhalten:

1) 200–225° 4) 250–259°
2) 225–240° 5) 259–270°
3) 240–250° 6) Rest, sehr wenig.

Zwischen 240–270° ging die grösste Menge über. Die Fraktionen wurden der Reihe nach der Oxydation mit Kaliumpermanganat unterworfen.

Oxydation des Oeles mit Kaliumpermanganat.

Die aus sämtlichen Fraktionen durch die Oxydation entstandene feste, schön weisse, nicht flüchtige Säurenmenge sublimierte beim Erhitzen, ohne zu schmelzen und hatte die Zusammensetzung, wie die bei den Anilinrückständen erhaltene. Die Beschreibung ihrer Reinigung folgt unten S. 45.

Nach der ersten Ausfällung der festen Säureportionen mit Schwefelsäure aus ihren bei der Oxydation entstandenen

Kaliumsalzen wurden die freie Schwefelsäure enthaltenden Filtrate, behufs Gewinnung der in ihnen enthaltenen freien flüchtigen Säuren, der Destillation unterworfen. Die einzelnen Destillate wurden mit Ammoniak neutralisiert, auf dem Wasserbade eingedampft, mit Silbernitratlösung versetzt und das sich beim Erkalten der eingeengten Flüssigkeit ausscheidende Silbersalz abfiltriert, abgesaugt, bei 105° getrocknet und analysiert. Das Silber wurde als metallisches Silber bestimmt, indem das getrocknete Silbersalz im Porzellantiegel verbrannt wurde.

Flüchtige Säuren.

1. Fraktion 200—225°.

Beim Abdampfen der wässerigen Lösung schied sich schwarzes, reduziertes Silber aus, welches abfiltriert wurde. Nach dem Eindampfen bis zur beginnenden Krustenabscheidung erhielt ich beim Erkalten einen weissen, käsigen Niederschlag.

1) 0,0401 g des Silbersalzes lieferten 0,0186 g Ag = 46,384 % Ag.

Capronsaures Silber verlangt 48,408 % Ag.

Oenanthylsaures Silber verlangt 45,528 % Ag.

Bei dem Verbrennen des Salzes im Tiegel schied sich die freie Säure auf einem darüber gehaltenen Uhrglase ab. Ein intensiver Geruch nach höheren flüchtigen Fettsäuren, sowie nach Essigsäure wurde wahrgenommen.

Der Rest des Filtrates von der ersten Ausscheidung wurde ebenfalls analysiert.

2) Hiebei gaben 0,0492 g des Salzes 0,0250 g Ag = 50,81 % Ag.

Valeriansaures Silber verlangt 51,654 % Ag.

2. Fraktion 225—240°.

Die erste Portion schied sich in kleinen, weissen Wärzchen aus. Beim Verbrennen entwickelte sich ein starker Geruch nach Essigsäure und anderen flüchtigen Fettsäuren. Auf dem Uhrglas wurden wieder Oeltröpfchen erhalten, die nach einiger Zeit an der Luft verdunsteten.

1) 0,2758 g des Silbersalzes gaben 0,1562 g Ag=56,636 % Ag.

Buttersaures Silber verlangt 55,364 % Ag.

Propionsaures Silber verlangt 59,648 % Ag.

Aus dem Filtrat schied sich nach weiterem Abdampfen eine ebenfalls weise, warzenförmige Portion aus.

2) 0,2025 g des Salzes gaben 0,1165 g Ag = 57,53 % Ag.

Der Geruch war wie bei 1); ebenso erhielt ich Oeltröpfchen auf dem Uhrglas.

Das aus dem Reste des Filtrates erhaltene, ganz ähnlich aussehende Salz verpuffte beim Erhitzen im Tiegel und hinterliess ein Silbergerippe von der Struktur des zerstörten Salzes.

3. Fraktion 240—250°.

Das Silbersalz schied sich beim Erkalten der konzentrierten Lösung in Form von weissen Wärzchen an der Wandung und am Boden der Schale aus. Beim Verbrennen entwickelte sich ein starker Geruch nach Essigsäure. Das zurückbleibende Silber hatte die Struktur des Salzes.

1) 0,6603 g des Salzes lieferten 0,3909 g Ag = 59,20 % Ag.

Auf dem Uhrglas erhielt ich Oelstreifen.

Aus dem Filtrate schied sich bei weiterem Eindampfen nach dem Erkaltenlassen eine ähnlich aussehende Portion aus, welche beim Erhitzen im Tiegel teilweise verpuffte. Von den herausgeschleuderten, reinen und unversehrten Stückchen konnte eine genügende Menge zu einer zweiten Analyse verwendet werden, wobei das Silber als Chlorsilber bestimmt wurde.

2) 0,1143 g des Salzes lieferten 0,0985 g AgCl = 64,87 % Ag.

Essigsaures Silber verlangt 64,654 % Ag.

4. Fraktion 250—260°.

Bei dem Verbrennen des Silbersalzes im Tiegel entwickelte sich ein intensiver Geruch nach Essigsäure; auf dem Uhrglas bildeten sich Oeltröpfchen und Streifen, die nach kurzer Zeit verdunsteten.

0,0101 g des Silbersalzes gaben 0,0087 g AgCl = 64,84 % Ag.

Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{22}$.

Das nach der Oxydation mit Kaliumpermanganat zurückgebliebene Oel wurde wiederholt fraktioniert und zuletzt folgende Fraktionen erhalten:

1) 252—255°
2) 255—259°
3) 259—261,5°
4) 261,5—267,5°
5) 267,5—295°.

Zwischen 255 und 261,5° ging am meisten Oel über. Von dem Anilin-Nachlaufe unterschied sich das Oel dadurch, dass bei der Oxydation des letzteren die bei 122,5° und bei

66° schmelzenden, kristallinischen Substanzen nicht erhalten wurden. Die Fraktion 259—261,5° wurde in einer Mischung von fester Kohlensäure und Aether gallertartig und halbfest, nahm aber keine kristallinische Struktur an. Der Kohlenwasserstoff erscheint in 5 cm hoher Schicht gelblich gefärbt, in 1 cm weiten Röhren ist er farblos. Eine qualitative Analyse auf Schwefel und Stickstoff ergab die Anwesenheit des ersteren. Stickstoff war nicht vorhanden. Deshalb wurde eine quantitative Bestimmung des Schwefels nach der Methode von Carius vorgenommen. Der Kohlenwasserstoff wurde mit Salpetersäure vom sp. G. 1,45 in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf 260° erhitzt. Die Analysen ergaben:

I. 0,3177 g von der Fraktion 255—259° gaben 0,0336 g $BaSO_4$ = 1,454% S.

II. 0,4757 g von der Fraktion 259—261,5° gaben 0,0476 g $BaSO_4$ = 1,375% S.

Das Mittel betrug 1,415% S.

Die Elementaranalyse führte zu folgendem Ergebnis:

I. 0,3759 g von der Fraktion 255—259° gaben 1,2049 g CO_2 und 0,3772 g H_2O, entsprechend 87,418% C und 11,174% H.

II 0,3894 g von der Fraktion 259—261,5 gaben 1,2473 g CO_2 und 0,3960 g H_2O, entsprechend 87,356% CO_2 und 11,324% H.

Der Schwefel kann bei der Aufstellung der Formel nicht in Betracht kommen, sondern ist als Verunreinigung des Kohlenwasserstoffes anzusehen. Die Formel ist somit $C_{14}H_{22}$; der Kohlenwasserstoff ist identisch mit dem bei den Anilinrückständen erhaltenen.

Nun wurde der Kohlenwasserstoff der Nitrierung, Bromierung und Sulfurierung unterworfen.

I. Nitrierung.

Hiebei wurde gefunden, dass keine der Fraktionen den festen Nitrokörper vom Schmelzpunkt 228° gab, welcher bei dem Anilinnachlaufe erhalten wurde. Eine Ueberführung des Nitroproduktes in den Amidokörper nahm ich nicht vor.

II. Bromierung.

Von der Fraktion 255—259° wurden 3 g in einer zugeschmolzenen Glasröhre mit wenig Brom etwa 4 Stunden im Wasserbade erhitzt und nach dem Erkalten der Bromwasserstoff entweichen gelassen und nochmals Brom zugegeben.

Nach weiterem vierstündigen Erhitzen im Wasserbade entwich beim Oeffnen der Röhre neben Bromwasserstoff freies Brom. Nun wurde das Produkt mit Aether aus der Röhre entfernt, der Aether und das noch anhaftende Brom auf dem Wasserbade verjagt und das zurückbleibende, sirupdicke Bromprodukt mehrere Wochen unter dem Exsikkator stehen gelassen.

Alsdann wurde eine Brombestimmung nach der Methode von Carius vorgenommen:

0,3927 g des Bromprodukts lieferten 0,5199 g AgBr = 56,34 % Br.

$C_{14} H_{19} Br_3$ verlangt 56,186 % Br.

Durch Einwirkung von Brom auf den Kohlenwasserstoff bei höherer Temperatur entstanden nur harzige Körper.

III. Sulfurierung.

Von der Fraktion 255—259° wurden 5 g in eine Mischung von 1 Teil rauchender und 4 Teilen konzentrierter Schwefelsäure, unter stetem Umschwenken des Säuregemenges, eingetragen und das Gemisch nachträglich auf etwa 50° erwärmt. Die entstandene braune Flüssigkeit wurde in kaltes Wasser gegossen und die so erhaltene wässerige Lösung der Sulfosäure mit kohlensaurem Baryt neutralisiert. Nach dem Abfiltrieren des schwefelsauren und überschüssigen kohlensauren Baryts wurde die Lösung des sulfosauren Baryums auf dem Wasserbade eingedampft. Eine beim Abdampfen zuerst ausgeschiedene dünne Kruste wurde durch Abfiltrieren entfernt und das Filtrat weiter eingedampft. Das auf diese Weise erhaltene, in weissen Krusten abgeschiedene Baryumsalz wurde bei 105° getrocknet und analysiert.

0,4638 g des Baryumsalzes gaben 0,1610 g $BaSO_4$ = 20,42 % Ba.

$(C_{14} H_{21} . SO_3)_2 . Ba$ verlangt 20,314 % Ba.

Weitere Versuche mit dem Kohlenwasserstoffe in dieser Weise wurden nicht vorgenommen, da die beschriebenen Operationen die Identität desselben mit dem aus den Anilinrückständen erhaltenen Kohlenwasserstoff hinlänglich beweisen.

Trennung und Untersuchung der bei der Oxydation des Oeles entstandenen festen, nicht flüchtigen Säuren.

Die Säureportionen hatten eine rein weisse Farbe, während die bei dem Anilinnachlauf erhaltenen gelblich gefärbt waren.

Das Säurengemenge wurde auf die gleiche Weise getrennt, wie das aus den Anilinrückständen gewonnene, weshalb ich betreffs der näheren Ausführung auf jene verweise und hier nur einen gedrängten Ueberblick über die Trennung und Reindarstellung der Säuren gebe.

Zunächst wurde das Strontiumsalz dargestellt und die erhaltenen Fraktionen analysiert. Die Analysen ergaben:

a. 1) 33,60 % Sr.
2) 32,28 „ „
3) 30,77 „ „
4) 29,87 „ „

b. 5) 27,16 % Sr.
6) 27,09 „ „
7) 26,16 „ „

Terephtalsaures Strontium verlangt 34,795 % Sr.
Homoterephtals. „ „ 32,959 „

Die Strontiumsalze waren weiss; die daraus abgeschiedene Säure sublimierte, ohne zu schmelzen.

Mit der aus a abgeschiedenen Säure wurde das Baryumsalz dargestellt und hievon folgende Analysen erhalten:

I. 1) 43,73 % Ba.
2) 43,53 „ „

II. 3) 42,10 % Ba.
4) 41,99 „ „

III. 5) 39,55 „ „

Ebenso wurde die Säure von Gruppe b in das Baryumsalz verwandelt.

Die Analysen ergaben:

IV. 1) 43,12
V. 2) 41,64
3) 41,63
4) 41,51
VI. 5) 40,57
6) Rest, beiseite gestellt.

Terephtalsaures Baryum verlangt 45,55 % Ba.
Homoterephtals. „ „ 43,527 „ „

Mit den aus den Baryumsalzen abgeschiedenen freien Säureportionen wurden die Bleisalze dargestellt.

Die Analysen des aus den Portionen I u. IV erhaltenen Bleisalze ergaben:

1) 54,71 % Pb. 3) 53,70 % Pb.
2) 54,23 „ „ 4) 52,97 „ „

Aus den Gruppen II u. V wurden Bleisalze von folgender Zusammensetzung erhalten:

1) 53,37 % Pb. 4) 52,08 % Pb.
2) 52,94 „ „ 5) 51,94 „ „
3) 52,64 „ „ 6) 51,48 „ „

Die aus III. und VI. dargestellten Bleisalze ergaben folgende Resultate:

1) 51,74 % Pb. 3) 50,32 % Pb.
2) 50,89 % „ 4) 49,95 % „
Terephtalsaures Blei verlangt 55,782 % Pb.
Homoterephtals. „ „ 53,752 % „

Wie aus den Analysen zu ersehen ist, war der Bleigehalt nur bei zwei Fraktionen über den von der Homoterephtalsäure verlangten gestiegen.

Ich verwandelte nun die aus den Bleisalzen mit einem Gehalt von mehr als 51 % Pb abgeschiedenen Säureportionen in das Silbersalz, kochte dieses mit Wasser aus, schied die Säure wieder daraus ab und stellte nochmals das Silbersalz dar. Die Analysen der erhaltenen Fraktionen ergaben:

x. 1) 55,28 % Ag
z. 2) 54,93 „ „
3) 54,79 „ „
4) 54,77 „ „
5) 54,69 „ „
6) 53,98 „ „
7) Rest, beiseite gestellt.

Homoterephtalsaures Silber verlangt 54,804 % Ag.

Der Silbergehalt der Fraktion x ist nur unwesentlich höher, als der von der Homoterephtalsäure verlangte, während die Fraktionen der Gruppe z der Homoterephtalsäure entsprechen. Ein mit letzterer Gruppe dargestelltes Baryumsalz behielt ebenfalls die Zusammensetzung der Homoterephtalsäure bei. Da zudem die aus den Salzen abgeschiedene freie Säure rein weiss war, so glaubte ich, dass ich es hier jedenfalls mit Homoterephtalsäure zu thun habe, während die von den Anilinrückständen erhaltene freie Säure sowohl, wie die Salze, wegen ihrer gelblichen Farbe die Vermutung mehr nahe legten, dass der zu niedere Prozentgehalt der Salze an Metall von einer nicht oder sehr schwer zu entfernenden Verunreinigung herrühre.

Die aus der Gruppe z abgeschiedene Säure sublimierte in höherer Temperatur, ohne zu schmelzen. Ich trocknete nun die Säure und unterwarf sie der Elementaranalyse, welche zu folgendem Ergebnis führte:

0,2682g der Säure gaben 0,5690g CO_2 u. 0,0933g H_2O; somit gefunden: 57,859 % C
3,874 % H
38,267 % O (durch Differenz)
100,000.

Berechnet für Terephtalsäure:	Homoterephtalsäure:
57,826 % C	59,993 % C
3,623 % H	4,455 % H
38,551 % O	35,551 % O.

Somit stimmte auch hier, wie bei den Anilinrückständen, die Elementaranalyse auf Terephtalsäure, während die Zusammensetzung der Salze für Homoterephtalsäure sprach.

Inzwischen hatte ich mit dem von den Anilinrückständen erhaltenen Säurengemenge die Erfahrung gemacht, dass die leichtlösliche von der schwerlöslichen Säure durch wiederholte Darstellung ihrer Blei- und Silbersalze getrennt werden kann. Deshalb wandte ich jenes oben (S. 39) ausführlich beschriebene Verfahren auch bei diesen Säureportionen an. Nach wiederholter Darstellung des Bleisalzes verwandelte ich die wieder abgeschiedene Säure durch Kochen mit Strontiumkarbonat und Wasser in das Strontiumsalz. Nach dem Abdampfen der Lösung bis zur Kristallisation schieden sich beim Erkalten die charakteristischen, glänzenden Blättchen aus, welche abfiltriert und analysiert wurden.

0,1816 g des Strontiumsalzes lieferten 0,1058 g $SrCO_3$ = 34,564 % Sr.

Kristallwasserbestimmung: 0,2328 g des lufttrokkenen Salzes verloren bei 125° 0,0512 g Wasser, entsprechend 21,99 % H_2O. Die Formel $C_8H_4O_4Sr + {}_4H_2O$ verlangt 22,26 % H_2O.

Das Salz war schwach rosarot gefärbt.

Eine kleine Menge der vermeintlichen Homoterephtalsäure erhitzte ich mit Wasser in einer zugeschmolzenen Glasröhre etwa 3 Stunden lang auf 230°. Nach dem Erkalten fand ich, dass sich die rein weisse pulverige Säure in die langen fahlgelben Nadeln verwandelt hatte (S. 35). Diese kristallinisch erhaltene Säure verwandelte ich in das Strontiumsalz, welches beim Abdampfen seiner wässerigen Lösung in glänzenden Blättchen von schwach rosaroter Farbe kristallisierte. Die erste Fraktion wurde analysiert.

0,1632 g des Strontiumsalzes gaben 0,0953 g $SrCO_3$ = 34,643 % Sr.

Terephtalsaures Strontium verlangt 34,795 % Sr.

0,2100 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 125° 0,0468 g Wasser, somit 22,29 %; für die Formel $C_8H_4O_4Sr + {}_4H_2O$ berechnet sich das Kristallwasser auf 22,26 %.

Die vermeintliche Homoterephtalsäure ist also ebenfalls Terephtalsäure. (S. 36).

Untersuchung der leichter löslichen Säure.

Sämtliche von den Blei- und Silbersalzen herrührende Waschwassermengen und Mutterlaugen wurden abgedampft, die zuerst ausgeschiedene Kruste von terephtalsaurem Blei entfernt und aus der weiter abgedampften Flüssigkeit durch Salpetersäure die leicht lösliche Säure ausgefällt. Wegen ihrer geringen Menge wurde sie zu der von dem Anilinnachlaufe erhaltenen gegeben und mit jener gereinigt und untersucht. (S. 36.)

Oxydation des Kohlenwasserstoffes mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Glasrohr bei 220°.

Bei einer Schwefelbestimmung des Kohlenwasserstoffes nach der Methode von Carius (S. 15) fand ich, dass die Substanz bei einer Temperatur von 220° nicht zersetzt, sondern daraus eine kristallinische Verbindung von moosartiger Struktur entstanden war. Um nun diese Substanz näher untersuchen zu können, oxydierte ich 1,5 g von der Fraktion 255—259° in angegebener Weise. Nach der Oxydation war die der festen Substanz anhaftende Salpetersäure stark gelb gefärbt: durch Ausschütteln derselben mit Aether wurde eine gelbe Lösung erhalten, welche nach dem Verdunsten des Aethers eine sirupdicke Substanz in geringer Menge hinterliess, die nach Salpetersäure und flüchtigen Fettsäuren roch. In Ammoniak löste sich die Substanz mit rotbrauner Farbe; durch Bleinitratlösung wurde aus dem neutralen Ammoniumsalze das Bleisalz in gelben Flocken ausgefällt. Um ein reineres Bleisalz zu erhalten, zersetzte ich das erstere mit Ammoniumkarbonatlösung, säuerte das ammoniakalische Filtrat mit Schwefelsäure an und schüttelte die gelbe Lösung wiederum mit Aether aus. Die ätherische Lösung wurde in viel Wasser gegossen, kohlensaures Strontium zugegeben und längere Zeit bis fast zum Sieden erhitzt, dann abfiltriert, wobei eine hellgelbe Flüssigkeit erhalten wurde. Diese wurde auf dem Wasserbade abgedampft, dann durch Bleinitratlösung das Bleisalz ausgefällt, abfiltriert, bei 105° getrocknet und analysiert. Das Salz war hellgelb gefärbt.

0,2330 g des Bleisalzes gaben 0,1760 g $PbSO_4$ = 51,59 % Pb

Valeriansaures Blei verlangt 50,596 % Pb.

Die in der Salpetersäure befindliche Kristallmasse wurde durch Auswaschen mit Wasser von der gelben anhaftenden Flüssigkeit so gut wie möglich gereinigt, blieb aber dennoch etwas gelb und löste sich leicht in wässerigem Ammoniak. Durch Salpetersäure wurde aus der Lösung des Ammoniumsalzes eine gelbliche, voluminöse Säure, ähnlich der Terephtalsäure ausgefällt. Diese Operation wurde mehrmals wiederholt. Die getrocknete Säure sublimierte, ohne zu schmelzen. Nun stellte ich ein neutrales Ammoniumsalz dar und erhielt aus diesem durch Versetzen mit Bleinitratlösung das Bleisalz. Dieses wurde mit Ammoniumkarbonatlösung zersetzt und aus der so erhaltenen Ammoniumsalzlösung die freie Säure durch Salpetersäure abgeschieden und bei 120° getrocknet; sie sublimierte beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Die trockene Säure wurde durch Kochen mit Wasser und Strontiumkarbonat in das Strontiumsalz verwandelt und letzteres, welches beim Abdampfen seiner wässerigen Lösung in Form der bekannten Blättchen erhalten wurde, analysiert.

0,6015 g des Strontiumsalzes lieferten 0,3508 g $SrCO_3$ = 34,60 % Sr.

Terephtals. Strontium verlangt 34,795 % Sr.

Kristallwasserbestimmung: 0,768 g des lufttrockenen Salzes gaben bei 120° 0,1665 g Wasser ab, entsprechend 21,68 % H_2O; die Formel $C_8H_4O_4Sr + 4H_2O$ verlangt 22,26 % Kristallwasser.

Das bei der Analyse des Strontiumsalzes zu gering erhaltene Resultat ist der oberflächlichen Reinigung der Säure zuzuschreiben, die noch zudem ziemlich gelb gefärbt war.

Eine Elementaranalyse der freien Säure führte zu folgendem Ergebnis:

0,2392 g der Säure lieferten 0,5070 g CO_2 u. 0,0816 g H_2O; somit gefunden: 57,806 % C
3,799 % H
38,395 % O (durch Differenz)
100,000

Terephtalsäure verlangt 3,623 % H: 57,826 % C; 38,551 % O.

Somit war die Säure Terephtalsäure.

Eine leichter lösliche Säure wurde nicht erhalten.

Schlussbemerkung.

Aus den mitgeteilten Untersuchungen geht hervor, dass die beiden, bei der Darstellung des Anilins und Toluidins in sehr geringer Menge auftretenden, nicht basischen Produkte, im wesentlichen aus Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe bestehen, in welchen, wie das Auftreten der Terephtalsäure und homologer Fettsäuren beweist, zwei Seitenketten in der Parastellung enthalten sein müssen. Aus dem gleichzeitigen, allerdings in sehr geringer Menge beobachteten Entstehen der Paratoluylsäure ist der Schluss gestattet, dass die eine Seitenkette eine Methylgruppe, die andere ein aus sieben Kohlenstoffatomen bestehendes Radikal enthält.

Ausserdem sind noch schwefelhaltige Produkte vorhanden, deren Anwesenheit im Anilin des Handels schon früher[1]) beobachtet wurde und welche vermutlich dem im Benzol enthaltenen Thiophen entstammen. Da sie bei der Oxydation in beständige Sulfone übergehen, ergiebt sich hieraus ein sicherer Weg zu ihrer Isolierung, falls grössere Mengen des „Nachlaufes“ zur Verfügung stehen sollten.

Stickstoffhaltige Verbindungen können nur noch spurenweise vorhanden sein.

Welchem Umstande die hochsiedenden Kohlenwasserstoffe ihre Entstehung verdanken, ist dagegen schwieriger zu enträtseln, da sie sowohl als solche dem als Ausgangspunkt dienenden Benzol angehaftet haben, als auch während der weiteren Verarbeitung desselben durch einen Condensationsprozess aus den unzweifelhaft immer vorhandenen wasserstoffreicheren Begleitern desselben gebildet worden sein können. Bei dem hohen Grade von Vollkommenheit, welchen das Fraktionieren der Theerdestillate heutzutage erreicht hat, ist jedoch die erstere Annahme im Hinblick auf den über 200° liegenden Siedepunkt des „Nachlaufes“ trotz der höchst geringen Menge, in welcher er auftritt, wenig wahrscheinlich.

1) Dingl. polytech. Journ. 228.180.

Berichtigungen.

Seite	10	Zeile	5	v. o.	lies	(S. 14) statt (S. 8).
„	13	„	13	v. o.	„	(S. 22) statt (S. 16).
„	13	„	3	v. u.	„	0,1724 g Ag statt 0,1723 g Ag
„	14	„	18	v. u.	„	(S. 8) statt (S. 2).
„	17	„	6	v. o.	„	Nitroprodukt statt Nitoprodukt.